ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 MAI 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSICO-CHIMIE. — *Nouvelles études sur une loi relative aux forces électromotrices développées par les actions réciproques des dissolutions salines;* par M. **Berthelot.**

« J'ai poursuivi mes recherches sur la relation qui existe entre la force électromotrice développée par l'action d'un acide sur une base (E) et les forces développées par l'action du sel correspondant, d'une part, sur l'acide (ε_1) et, d'autre part, sur la base (ε_2). J'ai établi précédemment par des mesures exactes, exécutées sur des électrodes impolarisables, que l'on a sensiblement

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

relation dont on ne trouve aucune mention soit expérimentale, soit déduite par le calcul, dans les Traités de Chimie et d'Électrochimie les plus modernes et les plus réputés, tels que ceux d'Arrhénius et de Nernst.

» Ces expériences ont été exécutées avec des dissolutions étendues, contenant des poids *équivalents* de chaque corps, dissous dans un même volume de liqueur aqueuse.

» J'ai constaté l'existence de la loi sur dix acides et deux bases (soude et ammoniaque) différents, et établi qu'elle est applicable à froid et à des températures élevées. La démonstration a été exécutée avec des chaînes de six vases, avec électrodes impolarisables; les ions étant les mêmes dans les vases intermédiaires, ou bien encore étant dissemblables. Elle a vérifié en outre, par ses concordances multipliées dans les nombreux cas précités, l'exactitude numérique des déterminations expérimentales que j'avais faites antérieurement sur les systèmes binaires, avec électrodes de platine.

» Je vais poursuivre cette démonstration, à ce double point de vue,

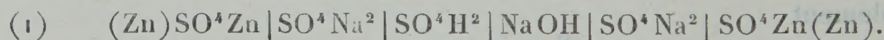
par de nouvelles expériences, exécutées les unes avec des éléments de pile constitués, comme plus haut, par six vases emboîtés ou consécutifs, à électrodes impolarisables; les autres avec des éléments binaires, à électrodes de métaux différents : platine, mercure, palladium, argent, plomb, cuivre, zinc, aluminium, étain, fer, etc., électrodes identiques aux deux pôles.

» Je rappellerai en terminant le caractère essentiellement thermochimique qui doit présider à la constitution des piles susceptibles de développer un travail extérieur continu, travail d'électrolyse ou autre.

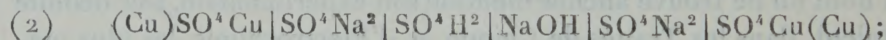
» Les expériences présentes sont détachées d'un ensemble beaucoup plus considérable, où figurent plus d'un millier de systèmes de piles, constitués par les corps suivants : SO^4H^2, NaOH, SO^4Na^2, SO^4Zn, SO^4Cu, envisagés séparément, ou associés 2 à 2, 3 à 3, 4 à 4; chaque système étant étudié avec neuf combinaisons d'électrodes métalliques, zinc, cuivre, platine.

I.

» Dans les éléments de pile constitués par six vases différents, concentriques ou consécutifs [1], concourent les trois forces électromotrices $E, \varepsilon_1, \varepsilon_2$. Tel était l'un des éléments impolarisables étudiés dans mon précédent Mémoire :

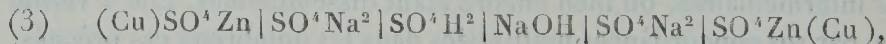

(1) $(Zn)SO^4Zn \mid SO^4Na^2 \mid SO^4H^2 \mid NaOH \mid SO^4Na^2 \mid SO^4Zn(Zn)$.

» J'ai examiné depuis les éléments que voici :


(2) $(Cu)SO^4Cu \mid SO^4Na^2 \mid SO^4H^2 \mid NaOH \mid SO^4Na^2 \mid SO^4Cu(Cu)$;

$E = 0^{volt},002$: Système impolarisable;

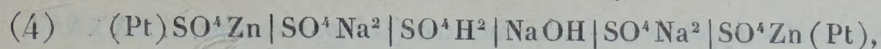
puis, les systèmes suivants, susceptibles de polarisation, mais qui ne vérifient pas moins la loi : à la condition d'opérer les mesures au bout de quelques minutes, intervalle de temps nécessaire pour l'imbibition des vases poreux. Il est bien entendu que le circuit demeure ouvert, à l'exception des quelques secondes nécessaires pour l'exécution des mesures. Dans ces conditions, les effets de la polarisation sont d'ordinaire à peu près nuls, comme on le sait d'ailleurs d'après la longue pratique des physiciens.


(3) $(Cu)SO^4Zn \mid SO^4Na^2 \mid SO^4H^2 \mid NaOH \mid SO^4Na^2 \mid SO^4Zn(Cu)$,

$E = 0^{volt},005$, après quelque temps.

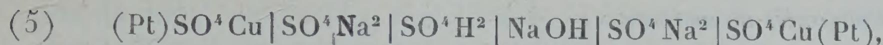
---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 16 février 1903, p. 415.



(4) $(Pt)SO^4Zn\,|\,SO^4Na^2\,|\,SO^4H^2\,|\,NaOH\,|\,SO^4Na^2\,|\,SO^4Zn\,(Pt)$,

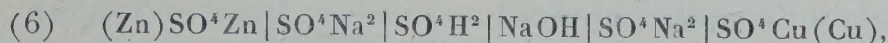
$$E = 0^{volt},01.$$



(5) $(Pt)SO^4Cu\,|\,SO^4Na^2\,|\,SO^4H^2\,|\,NaOH\,|\,SO^4Na^2\,|\,SO^4Cu(Pt)$,

$$E = 0^{volt},015.$$

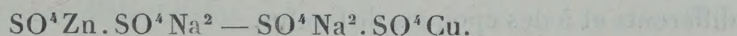
» Voici encore un élément impolarisable, avec deux électrodes métalliques différentes, et par suite une grande inégalité de potentiel.



(6) $(Zn)SO^4Zn\,|\,SO^4Na^2\,|\,SO^4H^2\,|\,NaOH\,|\,SO^4Na^2\,|\,SO^4Cu\,(Cu)$,

$$E = 1^{volt},11.$$

» C'est sensiblement la force électromotrice de l'élément Daniell; concordance qui démontre la compensation des forces résultant du contact des liquides intermédiaires. Cette compensation comprend d'ailleurs, dans le cas actuel, en même temps que celle exprimée par l'équation $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, la différence électrique entre les deux contacts



$$SO^4Zn\,.\,SO^4Na^2 - SO^4Na^2\,.\,SO^4Cu.$$

II.

» Rappelons d'abord mes déterminations, déjà publiées, sur les piles terminées par deux électrodes de platine, au contact de l'air atmosphérique. La plupart des résultats avaient été exécutés et imprimés, avant que j'eusse aperçu la loi actuelle, c'est-à-dire en dehors de toute vue préconçue; ce qui leur donne une signification toute particulière. Or ils ont fourni des valeurs individuelles de E, ε_1, ε_2, conformes à la relation $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, établie depuis par une méthode plus rigoureuse. Elles sont donc bien, d'une façon générale, à peu prés indépendantes des perturbations attribuables à la polarisation, à la diffusion des liquides, etc.

» Mes nouvelles observations prouvent que la même relation existe entre les trois valeurs déterminées avec des électrodes de mercure, argent, zinc, plomb, cuivre, étain, aluminium, fer, palladium, etc. Ces métaux doivent être employés aussi purs que possible, — pour éviter les complications attribuables aux impuretés, — débarrassés de toute trace de corps gras ou autre matière organique, décapés et nettoyés avec soin au moment de l'expérience.

» Voici les résultats des mesures exécutées, comme toujours, en fermant le circuit pendant un intervalle de quelques secondes, après avoir laissé l'imbibition du vase poreux et le contact des liquides s'établir convenablement pendant 10 à 20 minutes.

» 1. *Électrodes de platine.* — J'ai montré (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 413-425) que la loi se vérifiait d'une manière générale.

» 2. *Électrodes de mercure :*

(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / SO^4H^2 pôle +	$0^{volt},38$
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4H^2 pôle +	$0^{volt},04$
(3)	$SO^4Na^2 + NaOH$ / SO^4Na^2 pôle +	$0^{volt},33$

» Les pôles sont ici distribués comme avec les électrodes de platine. D'où il résulte

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0,33 + 0,04 = 0,37,$$

valeur sensiblement égale à $E = 0,38$.

» 3. *Électrodes de cuivre.* — Deux expériences faites avec des éléments différents et à des époques distinctes.

		Première expérience.	Deuxième expérience.
		volt	volt
(1)	SO^4H^2 (1 mol. = 4^l) + 2 NaOH (1 équiv. = 2^l) / SO^4H^2 pôle +	0,13	0,16
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ (1 mol. = 2^l) / SO^4Na^2 pôle +	0,02	0,02
(3)	$NaOH + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,16	0,19

» D'après ces indications, il y a inversion de l'élément (2), comparé avec l'élément à électrodes de platine. Si l'on associe les éléments (2) et (3), les forces électromotrices seront de signe contraire, leur somme algébrique $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ étant $0,16 - 0,02 = 0,14$ et $0,19 - 0,02 = 0,17$; valeurs sensiblement égales respectivement aux valeurs de (1) : $E = 0,13$ et $0,16$.

» 4. *Électrodes de zinc* (amalgamé) :

		Première expérience.	Deuxième expérience.
		volt	volt
(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / SO^4H^2 pôle +	0,23	0,25
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,11	0,095
(3)	$NaOH + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,34	0,34

» Il y a ici opposition des pôles, comme avec les électrodes de cuivre. Par conséquent, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0,34 - 0,11 = 0,23$ et $0,34 - 0,10 = 0,24$;

valeurs sensiblement égales respectivement aux valeurs de E = 0,23 et 0,25.

» Dans le système actuel, il convient d'observer qu'il peut y avoir réaction du métal sur l'acide, surtout avec le concours de l'oxygène de l'air; c'est-à-dire que les éléments sont susceptibles d'être polarisés rapidement; les valeurs précédentes répondent au début des phénomènes.

» Avec les électrodes de cuivre, on peut observer que l'attaque du métal est susceptible également de se produire lentement, lorsqu'on opère au contact de l'air, lequel concourt avec l'acide pour déterminer la réaction chimique. Au contraire, avec les électrodes de platine, le métal n'est pas attaqué par l'acide, même au contact de l'air. Avec les électrodes de mercure, cette attaque est excessivement lente.

» Ce sont ces circonstances qui déterminent l'inversion des pôles de l'élément (2) avec les électrodes de cuivre, de zinc, etc. comparés au même élément avec électrodes de platine ou de mercure.

» Au contraire, les pôles des éléments (1) et (3) demeurent les mêmes avec les trois systèmes d'électrodes.

» 5. *Électrodes de plomb.* — Deux expériences faites avec des éléments différents et à des époques distinctes :

		Première expérience. volt	Deuxième expérience. volt
(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / SO^4H^2 pôle + ...	0,14	0,14
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle + ...	0,02	0,05
(3)	$SO^4Na^2 + NaOH$ / SO^4Na^2 pôle + ...	0,16	0,18

» Il y a inversion de l'élément (2) par rapport aux électrodes de platine. Dès lors avec le plomb, les éléments (2) et (3) ont des forces électromotrices de signe contraire, leur somme algébrique respective $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ étant $0,16 - 0,02 = 0,14$ dans la première expérience; $0,18 - 0,05 = 0,13$ dans la seconde expérience; c'est-à-dire sensiblement égale à la valeur de (1) : $E = 0,14$.

» 6. *Électrodes d'argent :*

		Première expérience. volt	Deuxième expérience. volt
(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / SO^4H^2 pôle + ...	0,06	0,07
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle + ...	0,05	0,05
(3)	$NaOH + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle + ...	0,10	0,10

$$0,10 - 0,05 = 0,05,$$

valeur voisine de 0,06 et 0,07. Observations analogues aux précédentes.

» 7. *Électrodes d'étain :*

		volt
(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / SO^4H^2 pôle +	0,48
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,06
(3)	$NaOH + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,58

» L'élément (2) étant interverti, on fait le calcul comme avec le zinc :

$$0,58 - 0,06 = 0,52,$$

valeur qui ne s'écarte guère de 0,48; c'est-à-dire que la loi est vérifiée dans les limites ordinaires.

» 8. L'or a donné des inversions de pôles, irrégulières et discordantes, dans quatre essais exécutés avec soin. Je ne discuterai pas ici les motifs de ces divergences.

» 9. *Électrodes de palladium :*

		volt
(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / SO^4H^2 pôle +	0,66
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4H^2 pôle +	0,56
(3)	$NaOH + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,20

» La différence entre 0,66 et la somme $0,56 + 0,20 = 0,76$ est un peu forte; mais dans le sens voulu. On remarquera que la force électromotrice de l'élément (1) est presque la même avec des électrodes de platine.

» 10. *Électrodes d'aluminium :*

		volt
(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / SO^4H^2 pôle +	1,14
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4H^2 pôle +	0,18
(3)	$NaOH + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,96

$0,96 + 0,18 = 1,14$, ce qui vérifie la loi.

» Si l'on attend 1 heure (à circuit ouvert), on constate ensuite, en fermant le circuit pendant un instant, qu'il y a inversion de l'élément (2), dont la force est devenue 0,06; tandis que l'attaque de l'aluminium (avec dégagement visible de gaz) par la solution de soude

accroît la force de l'élément (3), qui devient 1,33; ainsi que celle de l'élément (1) qui devient 1,22. A ce moment, on devrait faire le calcul comme avec le zinc : $1,33 - 0,06 = 1,27$: valeur voisine en effet de 1,22.

» Avec les électrodes d'aluminium on réaliserait donc, suivant la période de l'expérience, soit le même calcul qu'avec le platine, soit le même calcul qu'avec le zinc. Mais le calcul relatif au dernier cas est moins certain pour l'aluminium, la composition des liquides ayant été modifiée par l'effet prolongé de l'endosmose à travers les vases poreux.

» 11. *Électrodes de nickel :*

		volt
(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / SO^4H^2 pôle +	0,011
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,002
(3)	$NaOH + SO^4H^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,03

» On a

$$0,011 - (0,03 - 0,002 =) 0,028, \quad \text{soit} \quad -0,017$$

ce qui vérifie la loi; sauf réserve, à cause de la petitesse des nombres observés. D'ailleurs, si l'on attend trop longtemps avant de fermer le circuit pour faire les mesures, les pôles de l'élément (1) s'intervertissent. Je donne cependant ces résultats pour ne rien omettre des mesures observées. Il est difficile d'ailleurs d'avoir du nickel bien pur.

» Avec les métaux qui suivent, l'inversion des pôles pour l'élément (1) se produit dès le début. Voici les chiffres obtenus :

» 12. *Électrodes de cadmium :*

		Première expérience.	Deuxième expérience.
		volt	volt
(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / NaOH pôle +	0,09	0,045
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,055	0,049
(3)	$NaOH + SO^4Na^2$ / NaOH pôle +	0,02	0,002

» On a dès lors (première expérience) :

$$0,09 - 0,075 = 0,015 \quad \text{et} \quad 0,045 - 0,051 = -0,006,$$

valeurs approximativement conformes à la loi.

» Les électrodes de cadmium et de nickel ont donné des résultats sujets à discussion, à cause de la polarisation presque immédiate des éléments de

pile constitués par la réaction de l'acide sur la base : polarisation résultant de l'attaque du métal par l'acide et qui se traduit par l'inversion des pôles de l'élément (1).

» Le pôle positif de cet élément, au lieu de répondre à l'acide sulfurique — ce qui est normal, — répond alors à la soude.

» 13. *Électrodes de fer.* — Métal doux, bien décapé, brillant.

		volt
(1)	$SO^4H^2 + NaOH$ / $NaOH$ pôle +	0,295
(2)	$SO^4H^2 + SO^4Na^2$ / SO^4Na^2 pôle +	0,12
(3)	$NaOH + SO^4Na^2$ / $NaOH$ pôle +	0,185

ce qui donne :

$$0,295 - (0,12 + 0,185) = - 0,01.$$

» Loi vérifiée, malgré l'inversion des pôles.

» En fait, dans les éléments de pile résultant de la réaction de l'acide sur la base, si l'on emploie des électrodes constituées par les métaux précédents, autres que le fer, le cadmium et le nickel, ces électrodes conservent le signe prévu d'après les fonctions respectives de l'acide et de la base : lors des électrolyses, l'électrode plongée dans l'acide, qui joue le rôle électronégatif, forme le pôle positif; tandis que la base, qui joue le rôle électropositif, reprend l'électrode du pôle négatif. C'est donc le rapport normal.

III.

» Je rappellerai ici une relation générale et dont il paraît difficile de méconnaître la signification théorique. D'après les déterminations exécutées sur dix acides différents et deux bases solubles distinctes (soude et ammoniaque), constituant des éléments de pile avec électrodes de platine, au contact de l'air, les forces électromotrices de l'élément de pile constitué par la réaction de l'acide sur la base offrent des valeurs bien définies [1], analogues pour les corps de même fonction chimique, et, dans tous les cas, voisines des chiffres calculés d'après les chaleurs de neutralisation : les écarts sont faibles et attribuables au terme correctif d'Helmholtz [2].

» Toutefois, de semblables relations entre les forces électromotrices et

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXVII, p. 226 à 238.
[2] Même Recueil, p. 149.

les chaleurs des réactions accomplies dans la pile sont applicables seulement aux cas où ces réactions sont la source principale de l'énergie électrique. Elles cessent d'être observées pour les piles d'un autre ordre, telles que celles où un sel est opposé soit à l'acide soit à la base, qui ont concouru à le former.

» Remarquons d'ailleurs cette circonstance essentielle, à savoir que le siège de l'action chimique qui entretient le courant électrique dans une pile fondée sur la combinaison d'un acide avec une base est distinct du lieu où l'on constate l'inégalité de potentiel, l'action chimique s'exerçant à la surface de contact des deux liquides, c'est-à-dire dans le vase poreux; tandis que l'électricité se manifeste sur les électrodes. Dans les piles ordinaires, fondées sur l'oxydation des métaux, le siège de l'action chimique et de l'action électrique est au contraire le même.

» Ceci nous amène à envisager un autre ordre de considérations, relatives au travail extérieur, électrolytique ou autre, que les piles sont susceptibles de fournir. Il ne s'agit plus ici d'une simple différence électrique entre deux systèmes, mais de la production continue d'une certaine énergie. Or cette production ne peut avoir lieu, avec intensité, que si l'électricité est fournie : soit par la transformation d'un travail mécanique, tel que celui qui meut les dynamos; soit par un travail calorifique, tel que celui des piles thermo-électriques; soit par un travail chimique, tel que celui des oxydations de métaux (pile Bunsen, pile à bichromate), ou celui de la neutralisation des acides et des bases, ou des oxydations de corps dissous, comme dans les expériences que je poursuis.

» Une différence électrique entretenue par des phénomènes de simple diffusion de liquides, de dissolution de gaz, ou tous autres où l'énergie serait empruntée aux milieux ambiants, sans combinaison chimique proprement dite — comme il arrive dans les phénomènes de fusion, ou d'évaporation, ou bien encore dans les effets de dissociation, — est insuffisante pour entretenir les éléments de pile destinés à développer rapidement un travail extérieur continu. Dans les effets de cet ordre, le renouvellement de l'énergie ne se produirait que d'une façon lente. Or, tel est précisément le cas des éléments de pile constitués par l'association d'un sel, soit avec son acide générateur, soit avec sa base; ces différents corps étant mis en œuvre au sein de dissolutions étendues. La force électromotrice résultant de leur réaction n'est donc pas attribuable, au moins pour sa valeur principale, à une combinaison chimique exothermique.

» La loi que j'étudie en ce moment met en pleine évidence les diffé-

rences fondamentales ainsi prévues et qui peuvent exister, au point de vue des travaux extérieurs d'électrolyse ou autres, entre les effets d'une force électromotrice de même grandeur, mais d'origine différente. D'après la loi dont il s'agit, cette force est la même, qu'elle soit produite par la réaction d'un acide sur une base, ou par la somme des deux réactions séparées d'un sel sur l'acide, ou sur la base, qui ont concouru à former ce sel. Mais la première réaction a été seule susceptible de fournir des phénomènes visibles d'électrolyse extérieure à la pile, dans les conditions de mes essais.

» En effet, j'ai montré que les intensités observables dans les piles fondées sur cet ordre de réactions, piles tout en étant capables de produire un courant réel et continu ([1]), ne permettent guère d'atteindre les limites où les gaz résultant de l'électrolyse de l'eau dans un voltamètre deviennent visibles, limites définies avec précision dans mes expériences ([2]). Au contraire, on réussit à atteindre ces limites et à manifester nettement une telle électrolyse par l'emploi des éléments de pile dont l'énergie résulte de l'union d'un acide avec une base; ou, mieux encore, en faisant concourir des phénomènes d'oxydation des composés dissous.

» La différence de travail extérieur entre les deux ordres de pile de même force électromotrice que j'envisage ici est donc attribuable à la différence d'origine de leurs énergies. »

GÉOLOGIE. — *Sur les traces de la mer lutétienne au Soudan.* Note de M. DE LAPPARENT.

« Il y a deux ans, j'ai entretenu l'Académie ([3]) de la trouvaille, faite à Bilma (Sahara oriental), par le colonel Monteil, d'un oursin appartenant au Crétacé supérieur. Cette découverte attestait que la mer de l'époque maëstrichtienne s'était étendue jusqu'au centre de l'Afrique; et le caractère de l'oursin indiquait pour l'époque une communication facile entre la mer du Sahara oriental et celle du nord-ouest de l'Inde, probablement par l'Égypte et la Syrie.

([1]) Voir la démonstration de l'existence d'un tel courant dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 7e série, t. XXVII, p. 247, 253 et *passim.*

([2]) Voir mon Mémoire : *Sur la limite d'intensité du courant d'une pile qui correspond à la manifestation d'un débit électrolytique apparent dans un voltamètre* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXVII, p. 192).

([3]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 388.

» A la suite de cette constatation, j'avais, par toutes les voies possibles, cherché à appeler l'attention des officiers et des fonctionnaires du Soudan sur l'importance que présenterait la découverte de fossiles dans le bassin du Tchad et les régions voisines. Déjà, le capitaine Lenfant m'avait certifié avoir vu le capitaine Pallier ramasser des oursins dans les environs de Zinder. Malheureusement, M. Pallier était mort depuis, et l'on ne savait ce qu'étaient devenus les échantillons.

» Or voici qu'un autre de nos officiers, M. le capitaine Gaden, vient de rapporter en France et de me soumettre le résultat des recherches auxquelles il s'était livré, à l'instigation de son chef, le commandant Gouraud. Il s'agit de quelques fossiles, absolument décisifs comme détermination d'âge, que M. Gaden a recueillis dans la localité de Tamaské, à environ 400^{km} à l'ouest de Zinder.

» En ce point, situé au nord-est de la frontière circulaire qui, tracée de Sokoto comme centre, forme la limite entre le Soudan français et les possessions anglaises, le sol est constitué par un calcaire en bancs très réguliers, qu'entament un certain nombre d'anciens lits fluviaux ou *dallols,* aujourd'hui envahis par le sable, mais gardant encore sur leur fond assez d'humidité pour permettre la croissance de palmiers.

» Le bord de ces dallols forme de petits escarpements, sur lesquels apparaissaient les fossiles recueillis par M. Gaden. Ceux-ci, au nombre de cinq, comprennent un nautile et quatre oursins. Le nautile, comparé par M. Douvillé aux échantillons de l'École des Mines, paraît très voisin du *Nautilus Lamarcki* de notre calcaire grossier parisien.

» Quant aux oursins, ils ont été soumis à M. Victor Gauthier, le savant échinologiste, qui, sans hésitation, les reconnaît comme appartenant à l'Éocène moyen ou Lutétien.

» Il s'y trouve un *Plesiolampas* d'espèce nouvelle. Ce genre n'avait été jusqu'ici rencontré que dans l'éocène moyen de l'Inde, lorsque, tout récemment, M. Gauthier en a reçu un exemplaire venant d'Égypte et du même horizon. Cet oursin est accompagné d'un *Rhabdocidaris* mal conservé, de la section *Leiocidaris*, et dont les caractères dénotent à coup sûr un fossile tertiaire. Enfin les deux autres oursins, ceux-là en très bon état, sont du genre *Linthia,* et ressemblent tellement au *Linthia Ducrocqui* Cotteau, du calcaire éocène de Saint-Palais (Charente-Inférieure), qu'on peut difficilement les en séparer.

» On est donc fondé à considérer comme certain que la mer lutétienne, dont les traces, accusées par des *Echinolampas,* ont déjà été reconnues

avec certitude dans les puits des environs de Dakar, s'est avancée jusqu'au cœur du Soudan. En effet, M. Gaden m'informe que les mêmes nautiles, ainsi que des oursins, se trouvent dans des couches marneuses, en différents points de la contrée intermédiaire entre Tamaské et le Tchad, notamment à Zinder et dans le Damergou, cette région située au sud de l'Aïr, et qui a été traversée par la mission Foureau-Lamy.

» D'autre part, aucun relief ne sépare le Damergou de Bilma, où nous connaissons les traces laissées par la mer du Crétacé supérieur. Il paraît naturel de supposer que la mer lutétienne a aussi occupé la contrée de Bilma : car le *Plesiolampas*, tout récemment trouvé en Égypte, semble jalonner la route par laquelle la mer du Soudan se reliait à celle de l'Inde. Il est vrai que cette communication pouvait aussi se faire, en contournant le Sahara central, par la Libye, le sud du Maroc et la Sénégambie.

» Quoi qu'il en soit, la trouvaille de Tamaské, complétant celle de Bilma, modifie considérablement l'idée qu'on avait coutume de se faire du passé géologique de l'Afrique. Longtemps on avait admis que le dernier effort de la mer s'était traduit, à l'époque crétacée, par un golfe éthiopien venant de la Méditerranée et n'atteignant pas les hauteurs du Tibesti. L'oursin de Bilma nous avait appris que ce golfe s'était avancé au moins jusqu'aux approches du Tchad. Voici maintenant qu'il nous faut admettre, à l'époque lutétienne, une incursion de la mer depuis Dakar jusqu'au Damergou, sans préjudice d'une jonction possible de ce golfe atlantique avec le golfe libyque. En tout cas, au moins jusqu'au tertiaire moyen, la mer a occupé le cœur du Soudan, nourrissant sur ses bords des êtres semblables à ceux qui vivaient dans les mers de l'Inde, de l'Égypte et du golfe bordelais.

» Je crois devoir terminer en exprimant une vive gratitude à l'égard des vaillants officiers qui, sous un ciel de feu, au milieu de fatigues et de préoccupations de toute sorte, ne négligent pas de recueillir au passage, pour le plus grand bien de la Science française, des documents d'un pareil intérêt. »

PHYSIQUE. — *Sur l'existence, dans les radiations émises par un bec Auer, de rayons traversant les métaux, le bois, etc.* Note de M. R. Blondlot.

« Un tube focus émet, comme je l'ai constaté, certaines radiations analogues à la lumière, et susceptibles de traverser les métaux, le papier noir,

le bois, etc. (¹). Parmi ces radiations, il en existe pour lesquelles l'indice de réfraction du quartz est voisin de 2. D'autre part, l'indice du quartz pour les rayons restants du sel gemme, découverts par le professeur Rubens, est 2,18. Cette ressemblance des indices m'a conduit à penser que les radiations que j'ai observées dans l'émission d'un tube focus pourraient bien être voisines des rayons de Rubens, et que, par suite, on pourrait peut-être les rencontrer dans l'émission d'un bec Auer, qui est la source de ces rayons. J'ai alors fait l'expérience suivante : Un bec Auer est enfermé dans une sorte de lanterne en tôle de fer, close de toutes parts, à l'exception d'ouvertures destinées au passage de l'air et des gaz de la combustion et disposées de manière à ne laisser échapper aucune lumière; une fenêtre rectangulaire large de 4^{cm}, haute de $6^{cm},5$, pratiquée dans la tôle à la hauteur du manchon incandescent, est fermée par une feuille d'aluminium épaisse d'environ $0^{mm},1$. La cheminée du bec Auer est en tôle de fer; une fente large de 2^{mm} et haute de $3^{cm},5$ y a été pratiquée vis-à-vis le manchon, de façon que le faisceau lumineux qui en sort soit dirigé sur la feuille d'aluminium. Hors de la lanterne, et devant la feuille d'aluminium, on place une lentille biconvexe en quartz ayant 12^{cm} de distance focale pour la lumière jaune, puis, derrière cette lentille, l'excitateur donnant de très petites étincelles, que j'ai décrit dans une Note précédente (²) : l'étincelle est produite par une bobine d'induction extrêmement faible, munie d'un interrupteur tournant fonctionnant avec une très grande régularité.

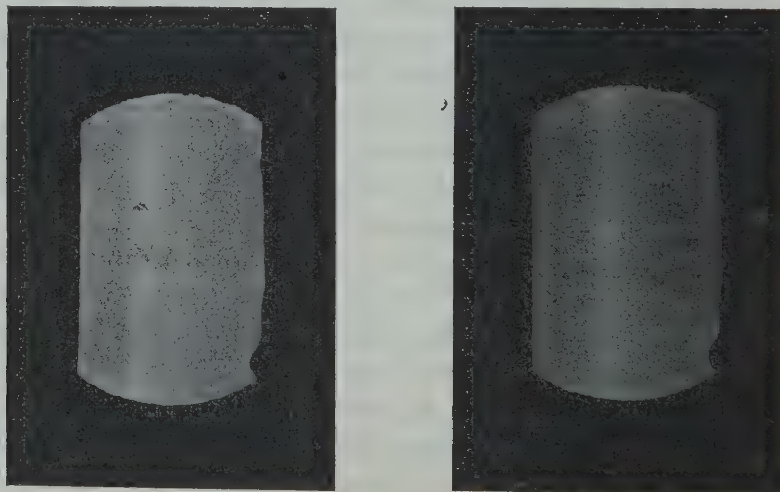
» La distance p de la lentille à la fente étant de $26^{cm},5$, on constate, à l'aide de la petite étincelle, l'existence d'un foyer d'une grande netteté à une distance $p' = 13^{cm},9$ environ : en ce point, en effet, l'étincelle prend un éclat notablement plus grand qu'aux points voisins, situés soit en avant ou en arrière, soit à gauche ou à droite, soit plus haut ou plus bas; la distance de ce foyer à la lentille peut être déterminée à 3^{mm} ou 4^{mm} près. L'interposition d'une lame de plomb ou de verre épais de 4^{mm} fait disparaître l'action sur l'étincelle. En faisant varier la valeur de p, on obtient d'autres valeurs de p', et en substituant ces valeurs dans l'équation des lentilles, on obtient pour l'indice la valeur 2,93, moyenne de déterminations aussi concordantes qu'on pouvait l'attendre du degré de précision des observations. Des expériences analogues, exécutées à l'aide d'une autre lentille de quartz ayant une distance focale principale de 33^{cm} pour les rayons jaunes, ont donné pour l'indice la valeur 2,942.

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 23 mars 1903, p. 735.
(²) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 2 février 1903, p. 284.

» En poursuivant ces expériences, j'ai constaté l'existence de trois autres espèces de radiations, pour lesquelles l'indice du quartz a les valeurs respectives 2,62; 2,436; 2,29. Tous ces indices sont plus grands que 2, ce qui explique le fait suivant : en plaçant sur le trajet des rayons sortant de la lentille un prisme de quartz dont l'angle réfringent est de 30°, disposé de façon à recevoir ces rayons dans une direction sensiblement normale à l'une des faces réfringentes, on n'obtient pas de faisceau réfracté.

» Les radiations émises par un bec Auer à travers une lame d'aluminium sont réfléchies par une lame de verre poli suivant les lois de la réflexion régulière, et sont diffusées par une lame de verre dépoli.

» Ces radiations traversent toutes les substances dont j'ai essayé la transparence, à l'exception du sel gemme, sous une épaisseur de 3^{mm}; du plomb, sous une épaisseur de $0^{mm},2$; du platine, sous une épaisseur de $0^{mm},4$, et de l'eau. Une feuille de papier à cigarettes, qui est complètement transparente quand elle est sèche, devient absolument opaque lorsqu'elle est imbibée d'eau. La figure ci-dessous reproduit les impressions faites



en 40 secondes sur une plaque sensible, sans appareil photographique, avant et après que la feuille de papier interposée entre la lentille et l'étincelle eût été mouillée : la photogravure, faite d'après un tirage sur papier, montre que dans le premier cas l'étincelle est notablement plus éclatante.

» Ces impressions photographiques sont produites par la petite étincelle, modifiée par les rayons, et non par les rayons eux-mêmes : ceux-ci n'ont

produit aucun effet photographique appréciable au bout d'une heure de pose.

» Parmi les corps traversés, je citerai le papier d'étain, des feuilles de cuivre et de laiton de $0^{mm},2$ d'épaisseur, une lame d'aluminium de $0^{mm},4$, une lame d'acier de $0^{mm},05$, une lame d'argent de $0^{mm},1$, un cahier de papier contenant 21 feuilles d'or, une lame de verre de $0^{mm},1$, une lame de mica de $0^{mm},15$, une plaque de spath d'Islande de 4^{mm}, une plaque de paraffine de 1^{cm}, une planche de hêtre de 1^{cm}, une lame de caoutchouc noir de 1^{mm}, etc. La fluorine est peu transparente sous une épaisseur de 5^{mm}, de même le soufre sous une épaisseur de 2^{mm}, et le verre sous celle de 1^{mm}. Je ne donne tous ces résultats que comme une première indication, car on n'a pas tenu compte, pour les obtenir, de la coexistence de quatre espèces de radiations dont les propriétés peuvent être différentes.

» Il sera d'un haut intérêt de rechercher si d'autres sources, et en particulier le Soleil, n'émettent pas des radiations analogues à celles qui font l'objet de la présente Note, et aussi si celles-ci ne produisent pas d'action calorifique.

» Maintenant, ces radiations doivent-elles être, en réalité, considérées comme voisines des radiations à très grandes longueurs d'onde découvertes par le professeur Rubens? Leur origine commune dans l'émission d'un bec Auer est favorable à cette opinion; l'opacité du sel gemme et de l'eau l'est aussi. Mais, d'autre part, la transparence pour les rayons du bec Auer des métaux et d'autres substances opaques pour les rayons de Rubens constitue une différence, en apparence radicale, entre deux espèces de radiations. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de diverses Commissions.

Le dépouillement des scrutins donne les résultats suivants :

Commission chargée de juger le concours du prix Godard pour 1903. — MM. Guyon, Bouchard, Lannelongue, Marey, Laveran.

Commission chargée de juger le concours du prix Lallemand pour 1903. — MM. Bouchard, Marey, d'Arsonval, Laveran, Guyon.

Commission chargée de juger le concours du prix du baron Larrey pour 1903. — MM. Lannelongue, Laveran, Guyon, Bouchard, Brouardel.

Commission chargée de juger le concours du prix Bellion pour 1903. — MM. Bouchard, Laveran, Marey, Guyon, Lannelongue.

Commission chargée de juger le concours du prix Mège pour 1903. — MM. Bouchard, Marey, Lannelongue, Guyon, Laveran.

Commission chargée de juger le concours du prix Chaussier pour 1903. — MM. Bouchard, Brouardel, Lannelongue, Guyon, Laveran.

Commission chargée de juger le concours du prix Montyon (Physiologie expérimentale) pour 1903. — MM. d'Arsonval, Marey, Bouchard, Chauveau, Giard.

Commission chargée de juger le concours du prix Philipeaux pour 1903. — MM. d'Arsonval, Marey, Bouchard, Chauveau, Lannelongue.

Commission chargée de juger le concours du prix Lacaze (Physiologie) pour 1903. — MM. Marey, Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Chauveau, Giard, Brouardel.

Commission chargée de juger le concours du prix Pourat pour 1903. — MM. d'Arsonval, Marey, Bouchard, Mascart, Chauveau.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, une Note de M. *Ernest Lebon*, « Sur le plan d'une bibliographie analytique des écrits contemporains sur l'histoire de l'Astronomie », insérée dans le *Bulletin de la Société astronomique de France* (mai 1903). (Présenté par M. Appell.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe d'équations différentielles réductibles à l'équation de Bessel.* Note de M. **Alexandre-S. Chessin**, présentée par M. Appell.

« Quelques recherches dans la théorie de l'élasticité m'ont amené à considérer une classe d'équations différentielles réductibles à l'équation de Bessel et dont voici une analyse succincte.

» Soit y une fonction de x définie par l'équation différentielle d'ordre $2m$:

$$(1) \qquad y_m + a_1 y_{m-1} + a_2 y_{m-2} + \ldots + a_m y = f(x),$$

où a_1, a_2, ... sont des constantes, et

$$(2) \qquad \begin{cases} y_k = \dfrac{d^2 y_{k-1}}{dx^2} + \dfrac{1}{x}\dfrac{dy_{k-1}}{dx} - \dfrac{n^2}{x^2} y_{k-1} & (k = 1, 2, \ldots, m), \\ y_0 = y. \end{cases}$$

Nous dirons que (1) est une équation de Bessel généralisée d'ordre m.

» Or, on peut réduire l'ordre de cette équation en posant

$$(3) \qquad y_1 = -\lambda y + z,$$

d'où

$$(3\ bis) \qquad y_k = -\lambda y_{k-1} + z_{k-1} \qquad (k = 1, 2, \ldots, m);$$

les fonctions z_1, z_2, ... étant définies par des équations semblables aux équations (2). En effet, après cette substitution, l'équation (1) devient

$$z_{m-1} + (a_1 - \lambda) z_{m-2} + (a_2 - a_1\lambda + \lambda^2) z_{m-3} + \ldots \\ + (a_m - a_{m-1}\lambda + a_{m-2}\lambda^2 - \ldots \pm \lambda^m) y = f(x),$$

et, en choisissant pour λ une racine quelconque de l'équation

$$(4) \qquad a_m - a_{m-1}\lambda + a_{m-2}\lambda^2 - \ldots \pm \lambda^m = 0,$$

on est amené à une équation de Bessel d'ordre $m-1$, savoir :

$$(5) \qquad z_{m-1} + (a_1 - \lambda) z_{m-2} + (a_2 - a_1\lambda + \lambda^2) z_{m-3} + \ldots = f(x).$$

» Soit $[z]$ la solution générale de (5). Elle contient $2m-2$ constantes arbitraires. La solution générale de l'équation proposée s'obtiendra en intégrant l'équation de Bessel avec second membre (voir *Comptes rendus*, 27 octobre 1902) :

$$(6) \qquad \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{dy}{dx} + \left(\lambda - \frac{n^2}{x^2}\right) y = [z].$$

» L'intégrale ainsi obtenue contient $2m$ constantes arbitraires; c'est donc la solution générale de l'équation (1).

» Quant à la solution générale de (5), elle s'obtient par réductions successives et semblables, aboutissant encore à une équation de Bessel avec second membre, de la forme

$$(7) \qquad w_1 = -\theta w + f(x).$$

» D'ailleurs, il suffit d'intégrer cette dernière équation. La solution générale de (1) peut alors s'obtenir de la manière suivante :

» L'équation (7) a lieu pour toute valeur de θ qui satisfait la résultante des équations (4) et celles formées successivement de la même manière. Or, on peut démontrer que le résultant de cette équation résultante est une puissance de la fonction

$$a_m - a_{m-1}\theta + a_{m-2}\theta^2 - \ldots \pm \theta^m.$$

» On a donc, en général, m valeurs distinctes de θ qui sont, d'ailleurs, les m solutions de l'équation (4); et, pour chaque valeur θ_k de θ, une intégrale distincte $[\varpi]_k$ de (7), contenant deux constantes arbitraires. Enfin, il est aisé de voir que la solution générale de (1) est une fonction linéaire à coefficients constants des m intégrales $[\varpi]_1$, $[\varpi]_2$, ..., $[\varpi]_m$. »

GÉOMÉTRIE. — *Sur les systèmes linéaires de cercles*. Note de M. **Mesuret**, présentée par M. Appell.

« Considérons les équations de deux sphères (a) et (b) en coordonnées pentasphériques

$$\sum a_i x_i = 0, \qquad \sum b_k x_k = 0, \qquad (i, k) = (1, 2, 3, 4, 5),$$

et prenons pour coordonnées de leur cercle d'intersection les quantités définies par les relations

$$p_{ik} = a_i b_k - a_k b_i.$$

On obtient ainsi, comme on sait, dix coordonnées homogènes surabondantes; elles sont reliées par cinq relations quadratiques dont trois seulement sont indépendantes. Ces formes jouent un rôle spécial qui a été étudié par M. Kœnigs dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse* (1888).

» Si l'on établit entre les dix coordonnées p_{ik} une relation homogène, les cercles correspondants appartiennent à un système S_5, l'indice 5 indiquant que ces cercles ne dépendent plus que de cinq paramètres.

» En particulier, un système linéaire ou A_5 est représenté par l'équation linéaire

(1) $$\sum A_{ik} p_{ik} = \sum A_{ik}(a_i b_k - a_k b_i) = 0,$$

avec

$$A_{ik} = -A_{ki}, \qquad A_{ii} = 0;$$

en supposant fixe la sphère (a) et posant

$$a'_i = \sum_k A_{ik} a_k, \tag{2}$$

l'équation (1) peut s'écrire

$$\sum a'_i b_i = 0;$$

ce qui prouve que les sphères (b) qui coupent la sphère (a) suivant un cercle du système A_5 sont orthogonales à une sphère fixe (a'). L'identité $\sum a'_i a_i = 0$ prouve d'ailleurs que cette sphère (a'), dite la *conjuguée de la sphère* (a), lui est orthogonale. La liaison entre une sphère et sa conjuguée n'est pas réciproque; en effet, toutes les sphères conjuguées sont orthogonales à une sphère fixe, dite *centrale*.

» Ceci rappelé, tous les cercles d'un même système A_5 situés sur la sphère (a) se trouvent ainsi orthogonaux à la sphère (a') conjuguée de (a); mais il est bon de faire remarquer que leur système pourrait être directement défini *sur la sphère* par la condition d'être orthogonaux à un cercle fixe (a, a'), à savoir, le cercle d'intersection de la sphère (a) avec sa conjuguée. Ce cercle, qui s'est présenté à nous, à diverses reprises, au cours de nos recherches et qui joue un rôle essentiel dans cette théorie, nous proposons de l'appeler le *cercle directeur* de la sphère (a). Nous reviendrons dans un instant sur certaines propriétés du cercle directeur. Faisons observer auparavant que les remarques précédentes permettent de faire correspondre à tout cercle C de l'espace un autre cercle C′, car à toutes les sphères passant par un même cercle C correspondent comme conjuguées toutes les sphères passant par un second cercle C′ orthogonal, naturellement, à la sphère centrale. La correspondance entre ces diverses sphères est homographique, en ce sens que le rapport anharmonique de quatre sphères menées par le cercle C est égal à celui des quatre sphères conjuguées menées par C′. Ces cercles jouissent de la propriété particulière suivante : *si une sphère* (S) *est orthogonale au cercle* C′, *sa conjuguée* (S′) *est orthogonale au cercle* C.

» En particulier, le cercle conjugué d'un cercle du système A_5 est en bi-involution avec lui, c'est-à-dire qu'il contient les centres des sphères de rayon nul menées par ce cercle.

» Signalons aussi la proposition suivante qui nous fournit la condition nécessaire et suffisante pour qu'un cercle puisse faire partie d'un Λ_5 : *tout cercle qui s'appuie sur un cercle* C (c'est-à-dire qui le coupe en deux points) *et qui est en involution avec le cercle conjugué* C' *fait partie du* Λ_5, *et réciproquement*. (On dit que deux cercles sont en involution lorsque par l'un on peut mener une sphère orthogonale à l'autre.)

» Appelons *cyclide d'un* Λ_5 toute cyclide $\mathfrak{C}$ dont les cercles d'une famille font partie du système Λ_5. Les cercles conjugués de ces cercles générateurs engendrent eux aussi une cyclide $\mathfrak{C}'$, que nous appellerons *cyclide conjuguée de la cyclide* $\mathfrak{C}$. Or, il est aisé de définir dans une cyclide la sphère polaire d'une sphère donnée, de la même façon qu'on définit par rapport aux quadriques les plans conjugués. Dans ces conditions, on montre aisément que si deux sphères sont polaires l'une de l'autre, par rapport à la cyclide $\mathfrak{C}'$, les deux sphères conjuguées des précédentes dans le système Λ_5 sont polaires par rapport à la cyclide $\mathfrak{C}'$.

» Revenons maintenant au cercle directeur, relatif à une sphère (a), et pour cela, considérons toutes les sphères qui passent par un cercle fixe C; *le lieu des cercles directeurs relatifs à ces différentes sphères est une cyclide qui contient les cercles* C *et* C'.

» Les cyclides semblent donc jouer dans cette théorie un rôle analogue à celui des quadriques dans la géométrie de la droite, et c'est une fonction qui apparaîtra encore plus clairement dans les propriétés infinitésimales des systèmes linéaires de cercles. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les zéros des fonctions monodromes ou à* ν *branches*. Note de M. **Edmond Maillet**, présentée par M. P. Painlevé.

« Le théorème suivant, généralisation d'un théorème classique de M. Picard, a été indiqué comme *vraisemblable* par M. Painlevé :

» *Une fonction analytique* $u(z)$, *à* ν *branches, qui admet le point* $z = a$ *comme point singulier essentiel isolé, prend dans le voisinage de ce point toutes les valeurs sauf* 2ν *au plus*.

» Une telle fonction $u(z)$ vérifie une relation

$$(1) \qquad f(z, u) \equiv u^\nu + u^{\nu-1} A_1(z) + \ldots + u A_{\nu-1}(z) + A_\nu(z) = 0,$$

où $A_1, \ldots, A_\nu$ sont des fonctions uniformes autour du point essentiel isolé $z = a$. Le théorème signifie encore que l'équation (1) en z admet,

dans le voisinage de $z = a$, une infinité de racines, quelle que soit la valeur donnée à u (exception étant faite pour 2ν valeurs de u au plus).

» S'il n'existe pas de valeurs exceptionnelles de u, le théorème est démontré; s'il en existe, on peut (moyennant une transformation homographique effectuée sur u) faire en sorte qu'une de ces valeurs soit $u = \infty$. Il est loisible enfin d'admettre que le point $z = a$ est l'infini. Le théorème s'énonce alors ainsi :

» *Si l'équation* (1) *en* z, *où* $A_1, \ldots, A_\nu$ *sont pour* $z = \infty$ *des fonctions entières ou quasi-entières* (¹) *de* z, *n'admet, dans le domaine de* $z = \infty$, *qu'un nombre fini de racines pour* 2ν *valeurs finies distinctes données à* u, *les* A_j *sont des polynomes.*

Ce théorème a été démontré rigoureusement par M. G. Ramoundos, dans l'hypothèse où les fonctions A_j sont d'ordre fini. Voici, d'autre part, quelques résultats qui confirment l'idée de M. Painlevé.

» Il n'y a pas ν valeurs distinctes finies de u pour lesquelles $f(z, u)$ soit d'ordre apparent plus petit que le plus grand des ordres apparents, finis ou non, de $A_1, \ldots, A_\nu$ (²), pour $z = \infty$.

» On voit, par extension de démonstrations données par M. Borel (³) et nous (⁴), que :

» I. *Quand* $A_1, \ldots, A_\nu$ *sont d'ordres apparents finis pour* $z = \infty$, *si* ρ *est le maximum de leurs ordres,* $f(z, u)$ *ne peut être d'ordre réel fini* $< \rho$ *pour plus de* $(2\nu - 1)$ *valeurs finies distinctes de* u.

» II. *Quand* $A_1, \ldots, A_\nu$ *sont d'ordres apparents non tous finis et que* $|A_i| \leqq e^{e^{|z|^{\rho+\varepsilon}}}$ ($|z|$ *grand,* ρ *fini,* ε *aussi petit qu'on veut pour* $|z|$ *assez grand, mais fini) quel que soit* i, $f(z, u)$ *ne peut être d'ordre réel fini pour plus de* $(2\nu - 1)$ *valeurs finies distinctes de* u.

» Ceci s'étendrait probablement au cas général où $A_1, \ldots, A_\nu$ sont des fonctions quasi-entières quelconques pour $z = \infty$ en suivant les méthodes de M. Borel (*Acta math.*, t. XX) et les indications complémentaires que nous avons données ailleurs (*Bull. Soc. math.*, *loc. cit.*). Nous laissons à d'autres le soin de développer cette question. »

(¹) Voir, pour cette terminologie, *Comptes rendus*, 24 novembre 1902, 2ᵉ sem., p. 889, et *Bull. Soc. math.*, fasc. 1, 1903.

(²) Cette rédaction nous paraît assez claire, au moins pour les ordres non transfinis.

(³) *Leçons sur les fonctions entières*, p. 95.

(⁴) *Journal de Mathématiques*, 1902, p. 376.

PHYSIQUE. — *Sur le module de traction et le coefficient de dilatation du caoutchouc vulcanisé.* Note de MM. **Bouasse** et **Carrière**, présentée par M. Mascart.

« 1. Soit L la longueur d'une corde de caoutchouc; posons

$$dL = \alpha\, dt + \varepsilon\, dP. \tag{1}$$

» Dans l'hypothèse où L est une fonction déterminée de la température et de la charge, on a

$$\frac{\partial \alpha}{\partial P} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}. \tag{2}$$

Cette équation semble résoudre le problème très contesté de la variation de ε avec la température. Il résulte des expériences de Joule que $\frac{\partial \alpha}{\partial P} < 0$; on aurait donc aussi $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} < 0$.

» Malheureusement, l'hypothèse que dL est une différentielle exacte est grossièrement erronée. Nous allons montrer qu'on obtient suivant les techniques, entre les mêmes charges et les mêmes températures, des coefficients moyens α et ε très variables, *parce qu'ils dépendent de toutes les opérations antérieures :* on ne sait pas ce qu'il faut choisir comme coefficient de dilatation ou comme module de traction.

» 2. Nos expériences consistent à décrire un cycle en fonction des variables, charge et température. Soient P_0 et P_1 les charges extrêmes, t_0 et t_1 les températures extrêmes. La charge croît de P_0 à P_1 à la température t_1; le fil s'allonge de ε_1. On maintient P_1 un certain temps; le fil s'allonge de β_1. On refroidit jusqu'à t_0 et l'on attend un certain temps sous P_1, t_0; le fil s'allonge de α_1. On diminue la charge de P_1 à P_0, à la température t_0; le fil se raccourcit de ε_0; on attend un certain temps sous P_0, t_0; le fil se raccourcit de β_0. Enfin on réchauffe jusqu'à t_1; le fil se raccourcit de α_0. On emploie aussi une seconde technique; le cycle est décrit en sens inverse.

» L'expérience n'est définie que si l'on spécifie la loi suivant laquelle les côtés du cycle sont parcourus. Le cycle se fixe peu à peu par la répétition et l'on prend pour coefficients moyens α, β, ε les valeurs qui caractérisent le cycle fixé.

» 3. Nous comparons les quantités α_0, α_1, ε_0, ε_1 obtenues comme il vient d'être dit, aux coefficients obtenus comme suit. On produit des tractions rythmées de période connue, et suivant une loi déterminée en fraction du temps. La charge oscille entre P_0 et P_1, soit à la température t_0 constante, soit à la température t_1. Les coefficients ε'_0 et ε'_1 sont les valeurs obtenues après un grand nombre de parcours, soit pour le cycle approximativement fixé.

» On produit à charge constante des cycles de température : la température passe de t_0 à t_1 suivant une loi déterminée. On obtient de nouveaux coefficients α'_0 et α'.

» Ces opérations reviennent à fixer séparément les côtés du cycle complexe du n° 2.

» 4. *Résultats.* — 1° Pour des expériences régulièrement croisées, aux températures t_0 et t_1, on obtient des coefficients ε'_0 et ε'_1, qui satisfont aux relations $\varepsilon'_0 > \varepsilon'_1$, $\varepsilon'_0 < \varepsilon'_1$, suivant les conditions de l'expérience.

» 2° Le recuit produit, outre une modification *permanente*, une modification *subpermanente* qui disparaît assez rapidement. On peut obtenir *à la même température* t_0 des coefficients ε qui varient dans le rapport de 3 à 4, en modifiant seulement le temps qui s'est écoulé depuis que le fil a été porté à la température t_1.

» 3° Les coefficients α_0, α_1, ε_0, ε_1 sont complètement différents des coefficients α'_0, α'_1, ε'_0, ε'_1 : ils diffèrent d'ailleurs suivant que le cycle est parcouru dans un sens ou dans le sens inverse.

» En définitive, suivant la technique choisie, on obtient des coefficients moyens α et ε variables dans de larges limites, sans qu'il soit possible de dire qu'une technique se recommande théoriquement de préférence à une autre. L'hypothèse que la longueur est une fonction déterminée de la charge et de la température est absolument inadmissible. Les conséquences thermodynamiques classiques qui sont basées sur cette hypothèse ne peuvent passer que pour une première approximation, probablement très éloignée de la vérité. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les effets thermomagnétiques dans les alliages bismuth-plomb.* Note de M. **Edmond van Aubel**, présentée par M. Lippmann.

« A. von Ettingshausen et W. Nernst (¹) ont découvert les deux phénomènes suivants, dans une plaque de bismuth placée normalement aux lignes de force d'un champ magnétique :

» 1° Il se produit une différence de potentiel entre deux points de cette lame situés sur une perpendiculaire à la direction d'un flux calorifique. Cette différence de potentiel change de signe avec le champ magnétique et s'appelle l'*effet thermomagnétique transversal*.

» 2° Une différence de potentiel s'observe aussi dans la direction du courant calorifique, sous l'action du magnétisme ; c'est l'*effet thermomagnétique longitudinal*, qui ne change pas de sens avec la force magnétique et

(¹) *Wiedemann Annalen*, vol. XXXI, 1887, p. 760.

peut être considéré comme une modification du pouvoir thermo-électrique du bismuth [1].

» Ces deux actions sont surtout manifestes dans le bismuth. Pour le plomb, la première est trop faible pour que son existence puisse être affirmée avec certitude [2]; quant à la seconde, elle n'a pas même pu être observée dans l'antimoine [3].

» Je me suis proposé d'examiner ces deux phénomènes thermomagnétiques, transversal et longitudinal, pour quelques alliages du bismuth avec de petites quantités de plomb [4].

» Les expériences ont été faites avec plusieurs plaques et notamment les trois suivantes : une de bismuth, fourni comme très pur par la fabrique de produits chimiques Kahlbaum, à Berlin; une autre formée par un alliage contenant $0^{g},57$ de plomb pour $99^{g},43$ de bismuth; enfin une troisième réalisée avec un alliage renfermant $3^{g},56$ de plomb pour $96^{g},44$ de bismuth. Ces trois plaques, d'une épaisseur de 4^{mm}, avaient la forme de rectangles dont les côtés mesuraient 45^{mm} et 23^{mm}. Chacune d'elles était parcourue par un flux de chaleur dont la direction était parallèle aux longs côtés des rectangles. A cet effet, sur toute la longueur des petits côtés de ces rectangles, les plaques étudiées étaient serrées par des pièces en laiton et chacune de celles-ci était traversée par un tube de ce métal. La plaque de bismuth ou d'alliage portait donc deux tubes métalliques, dont l'un était parcouru par un courant de vapeur d'acétone, tandis que l'on faisait circuler de l'eau froide dans l'autre.

» Des conducteurs en cuivre étaient soudés aux milieux des côtés des rectangles formés par les plaques; ils pouvaient être réunis par couples aux bornes d'un galvanomètre Deprez-d'Arsonval très sensible. Enfin les plaques étaient placées entre les pièces polaires d'un fort électro-aimant, normalement aux lignes de force du champ magnétique, et se trouvaient sur toute leur étendue soumises à l'action du magnétisme.

» Dans l'étude de l'effet longitudinal, on a annulé par compensation, suivant la méthode habituelle, la déviation du miroir du galvanomètre résultant du courant thermo-électrique qui existe avant l'excitation de l'électro-aimant.

» Le Tableau suivant contient un résumé des résultats obtenus, c'est-à-dire

---

(1) E. van Everdingen, *Recherches sur les phénomènes que présentent les métaux traversés par un courant électrique ou calorifique dans un champ magnétique* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, 2e série, t. IV, 1901, p. 378).

(2) W. Nernst, *loc. cit.*, p. 773 et 775.

(3) W. Nernst, *loc. cit.*, p. 779.

(4) G. Spadavecchia (*Nuovo Cimento*, 4e série, t. X, 1899, p. 161) a étudié l'influence du magnétisme sur les propriétés thermo-électriques des alliages bismuth-plomb.

les déviations que produit sur le miroir du galvanomètre l'action seule de l'électro-aimant.

		Effet longitudinal.	Effet tranversal.
Bismuth pur......	sens de l'aimantation (A).......	+ 4,96	— 4,30
	autre sens de l'aimantation (B)...	+ 4,23	+ 4,24
Bismuth... 99,43 / Plomb 0,57	sens de l'aimantation (A).......	— 2,42	— 9,26
	autre sens de l'aimantation (B)...	— 4,56	+ 9,26
Bismuth... 96,44 / Plomb 3,56	sens de l'aimantation (A).......	— 5,50	— 7,54
	autre sens de l'aimantation (B)...	— 7,74	+ 8,33

» Mes expériences permettent de tirer les conclusions suivantes :

» 1° *Effet longitudinal.* — Pour le bismuth pur, on observe que la force électromotrice thermo-électrique du couple formé avec le cuivre augmente par l'action du magnétisme. En introduisant des traces de plomb dans le bismuth pur, on trouve que la force électromotrice thermo-électrique diminue sous l'influence du champ magnétique. Une quantité plus grande de plomb accentue encore cette diminution, au point qu'elle devient supérieure à l'accroissement de la force électromotrice observée avec le métal pur. En outre, avec les alliages bismuth-plomb que j'ai étudiés, les déviations se produisent du même côté, mais ont des valeurs très différentes suivant le sens de l'aimantation. Le plomb ne donnant pas lieu à un effet thermomagnétique longitudinal, il existe un alliage bismuth-plomb qui fournit des valeurs négatives et maxima.

» 2° *Effet transversal.* — La présence de traces de plomb a pour résultat d'augmenter considérablement la valeur de l'effet transversal, sans en changer le sens. Le phénomène, qui est nul dans le plomb pur, est le plus intense pour un alliage déterminé de bismuth avec des traces de plomb.

» Les influences si différentes produites par la présence du plomb dans les alliages étudiés paraissent prouver que les deux effets thermomagnétiques ne sont pas connexes (¹). Ces recherches seront d'ailleurs poursuivies (²). »

(¹) Voir aussi W. Nernst, *loc. cit.*, p. 783.

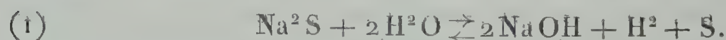
(²) Les compositions des alliages dont il a été question dans cette Note ont été déterminées par des analyses, qui ont été faites sur les plaques mêmes par M. Maurice Duyk. Qu'il me soit permis de lui adresser ici mes remercîments.

ELECTROCHIMIE. — *Sur l'électrolyse des sulfures alcalins*. Note de MM. **André Brochet** et **Georges Ranson**, présentée par M. H. Moissan.

« L'électrolyse du sulfure de sodium a été étudiée par Durkee ([1]) qui, se basant sur ce fait que les chlorures alcalins donnent des chlorates, pensa que les sulfures alcalins doivent donner des sulfates. Il constata, en effet, dès le début de l'opération, qu'une certaine quantité de sulfate prend naissance, en même temps qu'il y a formation d'hyposulfite auquel correspond une quantité équivalente de soude caustique mise en liberté, puis cet hyposulfite est oxydé à son tour, l'alcalinité disparaît, de sorte que le sulfure se trouve transformé intégralement en sulfate. Luckow ([2]), Bartoli et Papasogli ([3]) ont constaté également cette oxydation. Les derniers auteurs signalent cependant un dépôt de soufre à l'anode.

» Nous avons vérifié ces réactions en solution étendue; mais si l'on opère avec une solution concentrée de sulfure vers 50°-70°, le processus est tout différent. Il y a formation uniquement de soufre à l'anode, à la cathode de sodium, c'est-à-dire de soude et d'hydrogène.

» Le soufre ainsi libéré se dissout dans la solution concentrée de sulfure pour donner des polysulfures et le liquide incolore jaunit peu à peu. Mais, au fur et à mesure que la solution tend à s'enrichir en soufre, celui-ci se combine à l'hydrogène cathodique, pour donner de l'hydrogène sulfuré et regénérer le sulfure primitif. On obtient de ce fait les deux réactions inverses, représentées ci-après :



$$(1) \qquad Na^2S + 2H^2O \rightleftarrows 2NaOH + H^2 + S.$$

» L'emploi d'un diaphragme empêche la seconde de se produire.

» Nous avons vérifié ces différents points : nos essais ont porté sur l'électrolyse avec et sans diaphragme.

» *Electrolyse du sulfure de sodium sans diaphragme.* — Parmi les essais que nous avons faits, nous signalerons le suivant d'après la méthode d'Œttel.

» L'appareil était constitué par un vase de Bohême forme *très haute* de 165^{cm^3}, dans lequel se trouvaient deux électrodes en platine poli de 72^{cm^2}. L'électrolyte était formé de sulfure de sodium dissous à chaud dans son poids d'eau. Son volume était de 125^{cm^3}.

([1]) *American chemical Journal*, t. XVIII, p. 125.

([2]) Peters, *Angewandte Elektrochemie*, t. II, p. 271.

([3]) *Gaz. chim. ital.*, t. XIII, p. 37.

» Le dosage (au moyen de la solution décinormale d'iode avant et après précipitation par un excès de sulfate de zinc) indiqua par litre 544^g de sulfure de sodium cristallisé ($Na^2S, 9H^2O$) et 8^g d'hyposulfite ($S^2O^3Na^2, 5H^2O$) (ou de sulfite). L'appareil fut mis en circuit avec un voltamètre à gaz tonnant et placé dans un bain à température constante. L'intensité fut maintenue à 5^{amp} pendant toute la durée de l'opération, ce qui correspondait à $Da = Dc = 7^{amp}$ par décimètre carré.

» Les résultats sont consignés dans le Tableau ci-dessous.

Électrolyse du sulfure de sodium sans diaphragme.

Durée.	Température.	Tension aux bornes.	Réduction.
minutes	o	volts	pour 100
0	68,5	2,00	19,7
15	71	1,90	62,7
40	72	1,85	80,6
70	72	1,94	86,5
115	72	1,90	88,5
175	74	1,86	93,3

» Au bout de 3 heures, l'opération fut arrêtée, la force contre-électromotrice était de $0^{volt},2$. Le dosage permit de constater que la quantité de sulfure était passée de 68^g à $59^g,5$. La quantité d'hyposulfite était restée la même, il n'y avait pas trace de sulfate. Il y a lieu de remarquer que, dans cette expérience, la densité de courant cathodique était très élevée; avec une plus faible le phénomène de réduction est encore plus net.

» *Électrolyse du sulfure de sodium avec diaphragme.* — Un grand nombre d'expériences ont été faites, la plupart dans des vases de fer ou de nickel servant de cathode, en employant comme anode, suivant le cas, des lames de charbon, de platine, de plomb, de fer ou de nickel.

» Avec des solutions étendues le platine seul peut convenir. On constate un dépôt de soufre, accompagné d'oxydation avec formation d'acide sulfurique et dégagement d'hydrogène sulfuré.

» Avec des solutions concentrées, on peut faire usage comme anode, dans la plupart des cas, des substances citées plus haut. L'électrolyse se passe à l'anode comme sans diaphragme, et la tension aux bornes reste relativement basse tant que le soufre se dissout. Si la concentration en polysulfures est poussée trop loin, ceux-ci se décomposent à leur tour, avec dépôt de soufre et formation de composés d'oxydation. La tension aux bornes s'élève alors.

» On peut également faire l'électrolyse du sulfure en présence de chlorure de sodium, soit en ajoutant ce sel dans les deux compartiments, ou dans un seul, soit en employant une solution de chlorure sans sulfure comme liquide cathodique. L'opération se passe exactement comme il a été dit plus haut, avec cette différence que l'on ne peut employer comme anode le fer ou le nickel, qui sont transformés en sulfure, lequel se dépose au fond de l'appareil. Le cuivre avec ou sans chlorure agit comme anode soluble.

» *Remarques et conclusions.* — En opérant avec une solution concentrée de sulfure, on remarque, à un moment donné, que l'aiguille du voltmètre et celle de l'ampèremètre se mettent à osciller d'une façon régulière et en sens inverse. L'amplitude des oscillations est d'autant plus grande que la densité de courant est plus élevée. Ce phénomène est dû au dépôt et à la dissolution successive d'une mince couche de soufre sur l'anode. Nous l'avions remarqué au début de nos essais, il a été étudié par Kœlichen [1] qui a pu l'enregistrer et obtient ainsi toute une série de courbes curieuses. Dans le cas présent, c'est un grave inconvénient; nous y avons remédié soit par la circulation du liquide, soit par agitation, soit en combinant les deux systèmes.

» Dans toutes ces opérations avec ou sans diaphragme, le sulfure de potassium se comporte exactement comme celui de sodium.

» En résumé, l'électrolyse d'un sulfure alcalin donne à l'anode, suivant les conditions de concentration, soit du soufre, soit des composés d'oxydation allant jusqu'à l'acide sulfurique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcool benzène-azo-orthobenzylique et sur sa transformation en phénylindazol et en azodiphénylméthane.* Note de M. P. **Freundler**, présentée par M. H. Moissan.

« J'ai indiqué il y a quelque temps [2] que j'avais essayé, sans succès, de préparer l'*alcool benzène-o-azobenzylique* $C^6H^5.Az = Az.C^6H^4.CH^2OH$, en réduisant un mélange de nitrobenzène et d'alcool *o*-nitrobenzylique.

» Ce composé s'obtient facilement par condensation du nitrosobenzène avec l'alcool *o*-aminobenzylique en présence d'alcool et d'acide acétique; il peut être purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole et se présente alors sous la forme d'aiguilles soyeuses, orangées, fusibles à 77°-78°, et très solubles dans les dissolvants usuels à l'exception de la ligroïne. Si l'on effectue la réaction précédente sans acide acétique, la condensation n'a pas lieu: le nitrosobenzène est transformé en azoxybenzène et l'on retrouve une certaine quantité d'alcool aminobenzylique non transformé.

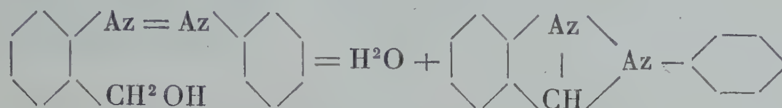
» L'alcool benzène-azo-benzylique possède la propriété assez singulière de se déshydrater avec la plus grande facilité sous diverses influences.

---

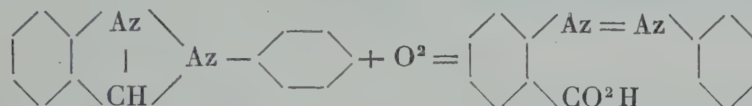
(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. VII, p. 629.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 370.

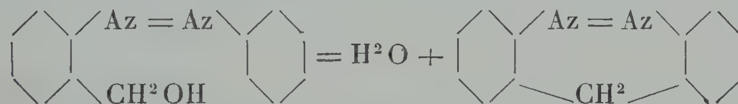
Ainsi, lorsqu'on le chauffe vers 80° avec de l'acide sulfurique à 50 pour 100, on le transforme intégralement en *phénylindazol :*



» Ce dernier a été caractérisé par l'analyse, par son point de fusion (82°), par celui de son *iodométhylate* et par son *chloroplatinate ;* il a, de plus, été transformé en *acide benzène-o-azobenzoïque* par oxydation chromique en solution acétique [1] :



» Le phénylindazol prend également naissance lorsqu'on chauffe l'alcool benzène-azo-benzylique au-dessus de 130°, dans le vide ou à la pression ordinaire. Mais il est accompagné, dans ce cas, d'une certaine quantité d'un composé isomérique, qui ne peut être que l'*azodiphénylméthane* [2] :



» Ce corps se forme d'autant plus facilement que le chauffage est plus brusque. On en obtient également un peu en déshydratant l'alcool primitif par l'acide sulfurique concentré.

» L'azodiphénylméthane cristallise en beaux prismes jaunes, fusibles à 76°, et possède une odeur assez agréable qui rappelle un peu celle de l'azobenzène. Il diffère du phénylindazol par sa solubilité dans l'éther de pétrole froid et par son insolubilité dans l'acide chlorhydrique dilué. De plus, lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique, on le transforme en un composé neutre, cristallisé en grandes tables rouges, qui constitue vraisemblablement l'*azobenzophénone* correspondante.

» L'étude de cette décomposition singulière de l'alcool benzène-azo-

---

(1) Paal, *Berichte,* t. XXIII, p. 2640; t. XXIV, p. 961.

(2) J'admets provisoirement par raison d'analogie que la soudure s'est faite en position *ortho* sur le second noyau, tout en me réservant de le démontrer ultérieurement par voie synthétique.

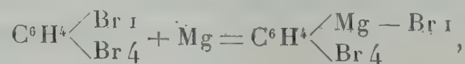
benzylique, m'a conduit à examiner de nouveau les produits de la réduction du mélange d'alcool *o*-nitrobenzylique et de nitrobenzène. Lors de mes premières recherches, j'avais en effet soumis le produit brut de la réaction à la distillation dans le vide; cette opération devait avoir détruit l'alcool en question s'il eût pris naissance.

» J'ai donc recommencé cette réduction en évitant toute distillation, et j'ai réussi à extraire par l'éther de pétrole une petite quantité d'alcool benzène-*o*-azobenzylique. Cette opération est rendue assez délicate par la présence de l'azobenzène qui possède à peu près la même solubilité. Les conclusions que j'avais énoncées à ce sujet dans ma dernière Note doivent donc être modifiées dans le sens positif. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés organo-métalliques des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau. Action de l'iode.* Note de M. F. **Bodroux**, présentée par M. Troost.

« Dans une précédente Communication (*Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 1350) j'ai montré qu'on obtenait avec de bons rendements le monoiodobenzène et le paraiodotoluène en faisant agir, à froid, l'iode sur le bromure de phénylemagnésium et sur le bromure de paratolylemagnésium. Dans le but de généraliser cette réaction et en vue d'obtenir des composés polyiodés, j'ai été amené à étudier l'action de quelques hydrocarbures aromatiques, dihalogénés dans le noyau, sur le magnésium en présence d'éther.

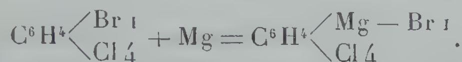
» Le paradibromobenzène, premier corps auquel je me suis adressé, réagit avec facilité. Le mode opératoire que j'ai employé dans tous les cas est le suivant : je place dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, le carbure dihalogéné, son poids d'éther et le magnésium, en tournure récemment préparée, puis, après avoir porté le liquide à l'ébullition de façon à déterminer la dissolution de la substance, j'y fais tomber quelques gouttes de brome bien sec. La réaction est immédiate : on la modère en ajoutant d'abord au mélange une certaine quantité d'éther anhydre, puis en arrosant la panse du ballon avec de l'eau froide. Elle s'arrête lorsqu'un atome de magnésium a réagi sur une molécule de carbure dihalogéné, même si la liqueur est portée à l'ébullition pendant plusieurs heures. La décomposition par l'eau du composé organométallique formé fournissant du benzène monobromé, la solution contenait donc du bromure de parabromophényle-magnésium :



$$C^6H^4\begin{cases}Br\,1\\Br\,4\end{cases} + Mg = C^6H^4\begin{cases}Mg - Br\,1\\Br\,4\end{cases},$$

elle renferme aussi une faible quantité de paradibromodiphényle produit par une réaction secondaire.

» Avec le parachlorobromobenzène tout se passe de la même manière. La solution traitée par l'eau donne du benzène monochloré, elle renfermait donc du bromure de parachlorophényle-magnésium

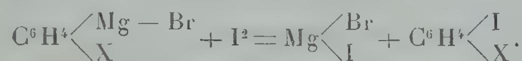


$$C^6H^4\begin{cases}Br\ 1\\ Cl\ 4\end{cases} + Mg = C^6H^4\begin{cases}Mg - Br\ 1\\ Cl\ 4\end{cases}.$$

» Dans les mêmes conditions, le paradichlorobenzène ne réagit pas.

» En faisant absorber de l'anhydride carbonique sec par les composés magnésiens ci-dessus, et en décomposant par l'acide chlorhydrique les produits de la réaction, j'ai obtenu les acides parabromobenzoïque et parachlorobenzoïque avec un rendement de 20 pour 100 environ.

» L'iode réagit avec énergie de la manière suivante :



$$C^6H^4\begin{cases}Mg - Br\\ X\end{cases} + I^2 = Mg\begin{cases}Br\\ I\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}I\\ X\end{cases}.$$

On ajoute cette substance, par petites portions, dans le mélange refroidi par un courant d'eau froide jusqu'à coloration brune. Après traitement à l'eau, à l'acide chlorhydrique on décolore la solution éthérée avec du mercure, puis on rectifie les produits de l'opération. On obtient ainsi le dérivé dihalogéné avec un rendement moyen de 80 pour 100.

» J'ai ainsi transformé :

Le dibromobenzène 1.4	en	parabromoiodobenzène
Le dibromobenzène 1.3	en	métabromoiodobenzène
Le bromochlorobenzène 1.4	en	parachloroiodobenzène
Le dibromonaphtalène 1.4	en	bromoiodonaphtalène 1.4

» Les hydrocarbures aromatiques, dihalogénés dans le noyau, ne sont pas les seuls corps polysubstitués susceptibles de former des combinaisons avec le magnésium en présence d'éther. On en obtient dans la série grasse, en petite quantité il est vrai, avec l'iodure de méthylène et le bromure de triméthylène : en même temps il y a un dégagement gazeux abondant d'éthylène dans le premier cas, de cyclopropane dans le second. L'iodoforme attaque aussi avec facilité le magnésium, mais l'acétylène est le seul produit de la réaction. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la méthylation du glutaconate d'éthyle.* Note de M. E.-E. **Blaise**, présentée par M. A. Haller.

« J'ai montré, dans une Note antérieure, que la méthylation du glutaconate d'éthyle, à 0°, donne un mélange d'acides où dominent les acides 2.2 et 2.4-diméthylglutaconiques. J'ai indiqué, en outre, qu'à cette température on ne peut introduire plus de deux méthyles dans la molécule. Cependant, en employant un grand excès d'éthylate de sodium et d'iodure de méthyle, on peut isoler, des dernières eaux mères de cristallisation de l'acide brut, quelques cristaux qui se distinguent par ce fait qu'ils sont isolés, parfaitement limpides et assez volumineux. L'analyse de ces cristaux montre qu'ils renferment plus de carbone que n'en exige un acide diméthylglutaconique. J'ai donc été conduit à rechercher si, en opérant à chaud, on ne pourrait pas introduire un troisième méthyle dans la molécule de l'acide glutaconique.

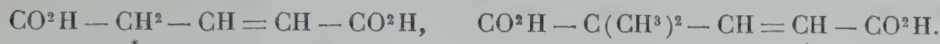
» L'éther diméthylglutaconique brut, obtenu en méthylant l'éther glutaconique à 0°, a été traité, au bain-marie et dans les conditions ordinaires, par l'éthylate de sodium et l'iodure de méthyle. La solution, d'abord jaune, se décolore peu à peu et, au bout d'une demi-heure, la réaction est terminée. L'éther obtenu donne, par saponification, l'acide triméthylglutaconique, mais on retrouve dans les eaux mères une quantité importante d'acide 2.2-diméthylglutaconique, ainsi qu'un peu d'acides diméthylé 2.4 et triméthylé.

» L'acide triméthylglutaconique cristallise en magnifiques prismes clinorhombiques à pointements octaédriques plus ou moins développés, et pouvant atteindre plusieurs centimètres. Facilement soluble dans l'eau chaude, il est peu soluble à froid dans ce dissolvant. Il fond à 150°. Son éther diéthylique bout à 139°, sous 24^{mm}.

» Afin de déterminer la part qui revient à chacun des acides 2.2 et 2.4-diméthylglutaconiques dans la formation de l'acide triméthylé, j'ai préparé les éthers correspondants purs et je les ai soumis à la méthylation. J'ai constaté que le 2.4-diméthylglutaconate d'éthyle donne, avec l'éthylate de sodium, une solution jaune qui se décolore peu à peu par action de l'iodure de méthyle. L'éther obtenu, saponifié, fournit de l'acide triméthylglutaconique. Au contraire l'éther 2.2-diméthylglutaconique n'est pas coloré par l'éthylate alcalin, et, après action de l'iodure de méthyle, l'éther régénéré, saponifié, donne exclusivement l'acide primitif.

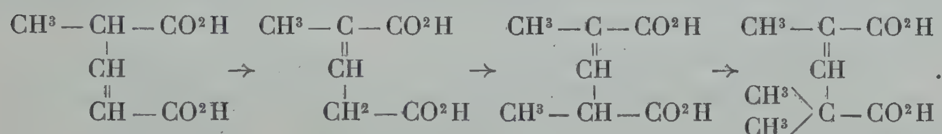
» Ce fait intéressant montre que, seuls, les atomes d'hydrogène d'un groupement CH^2 compris entre un atome de carbone éthylénique et une fonction acide sont substituables par les métaux alcalins et les alcoyles, tandis que l'atome d'hydrogène fixé

sur un atome de carbone éthylénique sodé, d'autre part à un carboxyle n'est pas acide et ne peut être substitué :



$$CO^2H - \underset{*}{CH^2} - CH = CH - CO^2H, \qquad CO^2H - C(CH^3)^2 - CH = \underset{*}{CH} - CO^2H.$$

» Ce fait permet, en outre, d'établir le mécanisme de la diméthylation de l'éther glutaconique. En effet, d'une part, les deux atomes d'hydrogène du groupe CH^2 étant substitués normalement, on obtient l'acide 2.2-diméthylglutaconique. D'autre part, un seul de ces atomes étant substitué par un méthyle, la liaison éthylénique émigre sous l'influence de l'éthylate alcalin. Il en résulte la formation, en position 4, d'un nouveau groupe CH^2 dont les atomes d'hydrogène sont acides. A 0°, un seul de ces atomes est substitué par un méthyle, et l'on obtient l'acide 2.4-diméthylglutaconique, dans lequel le dernier hydrogène acide est lui-même remplaçable, à chaud, par un troisième méthyle :



» L'acide triméthylglutaconique possède, en effet, ses trois méthyles en position 2.2.4. D'après son mode de formation, deux d'entre eux sont nécessairement en 2.4; quant au troisième, il est en position 2, car l'oxydation permanganique de l'acide triméthylglutaconique donne 95 pour 100 du rendement théorique en acide diméthylmalonique.

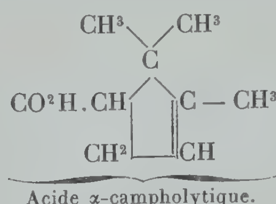
» Il est intéressant de remarquer que, dans la série glutaconique, la coloration jaune que fournit un éther avec l'éthylate de sodium est caractéristique de la présence, dans cet éther, d'un atome d'hydrogène acide. En effet, les éthers glutaconique, dicarboxylglutaconique, 2.4-diméthylglutaconique et glutaconylglutaconique donnent cette réaction colorée, tandis que les éthers 2.2 diméthyl- et 2.2.4 triméthylglutaconiques ne colorent pas l'éthylate alcalin. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Migration du groupe méthyle dans la molécule du camphre*. Note de MM. **G. Blanc** et **M. Desfontaines**, présentée par M. A. Haller.

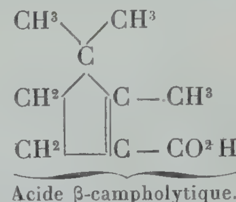
« Dans une Note publiée l'an dernier (¹), l'un de nous, en collaboration avec M. E.-E. Blaise, a tenté de montrer que, si l'on part du camphre, on

(¹) E.-E. Blaise et G. Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXVII, p. 71.

peut, par une série de réactions convenables, aboutir à deux sortes de dérivés : les uns, normaux, appartenant à la série α; les autres, anormaux, appartenant à la série β, par exemple :



Acide α-campholytique.



Acide β-campholytique.

l'isomérie dans chacune de ces deux séries n'étant point due à une manifestation d'ordre stéréochimique, ou même à un simple déplacement de la double liaison, mais provenant d'une transposition moléculaire, dont l'un de nous a donné le mécanisme ([1]).

» Pour cela nous avons comparé les deux amines $C^8H^{19}Az$, provenant l'une de la réduction du nitrile β-campholytique, et décrite sous le nom de dihydro-β-aminocampholène ([2]), l'autre provenant du traitement de la dihydro-α-campholénamide ([3]) par le brome et la soude (Réaction d'Hofmann). Le dédoublement de la première base (racémique de par sa préparation) en ses deux antipodes optiques, n'ayant pu s'effectuer, la comparaison ne put avoir lieu. Nous fûmes alors conduits à imaginer une autre méthode.

» L'acide α-dihydrocampholénique $C^8H^{15}CH^2 - CO^2H$ fut bromé, et l'acide bromé $C^8H^{15}CHBrCO^2H$ ainsi obtenu fut traité par la potasse alcoolique; l'acide incomplet $C^8H^{14} = CH - CO^2H$ oxydé par le permanganate de potassium fut converti en une cétone qui fut trouvée différente de la 2.3.3-triméthylcyclopentanone de Noyes ([4]), ce qui démontra le fait que nous voulions prouver. Cette conclusion n'était pas entièrement légitime, car la triméthylcyclopentanone de Noyes est inactive, tandis que la triméthylcyclopentanone, dérivée de l'acide α-dihydrocampholénique, est active ($\alpha_D = +30°$ environ).

» Nous avons donc été obligé de reprendre ce travail et d'opérer avec l'acide α-dihydrocampholénique *racémique*, dérivé de la camphoroxime *racémique*. Cette fois, nous avons pu légitimement comparer : 1° Le β-dihydroaminocampholène avec la base $C^9H^{19}Az$ dérivée de l'amide α-dihydrocampholénique racémique; 2° La 2.3.3-triméthylcyclopentanone de Noyes avec la cétone obtenue en partant de l'acide α-dihy-

---

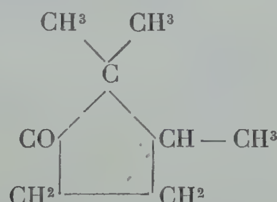
([1]) G. Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 107.
([2]) Wahla et F. Tiemann, *Ber.*, t. XXXIII, p. 1929.
([3]) G. Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXV, p. 68.
([4]) Noyes, *Ber.*, t. XXXIII, p. 55.

drocampholénique racémique. Il résulte de cette comparaison que ces dérivés sont deux à deux différents [1].

» Au cours de ce travail, nous avons préparé les dérivés suivants : camphorimine nitrée, *racémique* $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = Az - AzO^2\\ \mid\\ CH^2\end{array}\right.$ fondant à 28° (le dérivé actif fond à 43°), nitrile et acide α-dihydrocampholénique *racémiques*, dont les points d'ébullition sont identiques à ceux des dérivés actifs; amide α-dihydrocampholénique *racémique*, fondant à 126° (le dérivé actif fond à 143°).

» L'α-dihydroaminocampholène *racémique*, $C^8H^{15}CH^2AzH^2$, bout à 190°, son oxamide fond à 150° (dérivé actif : 147°-148°); le picrate fond en se décomposant vers 230° (dérivé actif : vers 227°); l'urée $C^8H^{15}CH^2AzH - COAzH^2$ fond à 112° (dérivé actif : 119°).

» La 4.5.5 triméthylcyclopentanone *racémique*



bout à 164°; son oxime fond à 105° (dérivé actif : 107°-108°); sa semicarbazone fond à 210°-212° (dérivé actif : 188°); enfin, le dérivé benzylidénique $C^8H^{12}O = CH.C^6H^5$ est liquide, ou tout au moins ne doit cristalliser qu'à basse température (dérivé actif fixe : 34°). »

CHIMIE ORGANIQUE. — *De l'action successive des acides et des ferments solubles sur les polysaccharides à poids moléculaire élevé.* Note de MM. **Ém. Bourquelot** et **H. Hérissey**.

« L'étude de l'action des ferments solubles sur un hexotriose, le *gentianose* [2], a permis, comme on l'a vu, d'énoncer quelques idées générales relativement à l'hydrolyse fermentaire des polysaccharides plus condensés [3]. En réalité, le mécanisme est le même dans tous les cas :

---

[1] Pour la partie expérimentale, voir le Mémoire de E.-E. Blaise et G. Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXVII, p. 71.

[2] Ém. Bourquelot et H. Hérissey, *Action des ferments solubles et de la levure haute sur le gentiobiose. Remarques sur la constitution du gentianose* (*Comptes rendus*, t. CXXXV, 1902, p. 1416).

[3] Ém. Bourquelot, *Sur l'hydrolyse par les ferments solubles des hydrates de*

l'hydrolyse se fait dans un ordre déterminé, et la désagrégation moléculaire exige d'autant plus de ferments, ou mieux d'actes fermentaires, qu'il y a de molécules sucrées réunies.

» Analysons encore une fois l'hydrolyse régulière et intégrale du gentianose, polysaccharide qui, nous le répétons, résulte de l'action de 1^{mol} de lévulose et de 2^{mol} de dextrose. Cette hydrolyse peut être obtenue de quatre manières différentes, en faisant agir successivement soit : 1° l'invertine et la gentiobiase; 2° l'acide sulfurique à 3 pour 1000 et ce même acide à 30 pour 1000; 3° l'invertine et l'acide sulfurique à 30 pour 1000; 4° l'acide sulfurique à 3 pour 1000 et la gentiobiase.

» Dans les quatre cas, le phénomène se passe en deux temps : 1° dédoublement du gentianose en lévulose et gentiobiose; 2° dédoublement du gentiobose en ses 2^{mol} de dextrose; les 3^{mol} de sucres composants se trouvant finalement mises en liberté.

» Il a été établi d'autre part, ainsi qu'on l'a rappelé plus haut, que les polysaccharides plus condensés que le gentianose ne peuvent être hydrolysés, eux aussi, que par le concours de plusieurs ferments. Il nous a paru intéressant, surtout au point de vue théorique, de pousser la comparaison plus loin et de rechercher si la désagrégation totale de ces polysaccharides très condensés pouvait être obtenue égalemeut en faisant intervenir acide et ferment.

» Nous nous sommes adressés, pour effectuer ces recherches, aux hydrates de carbone (mannanes) que nous étudions depuis plusieurs années, et qui constituent une grande partie des réserves alimentaires des albumens cornés. Certains de ces composés sont hydrolysés, partiellement ou en totalité, par l'ensemble de ferments solubles que nous avons appelé *séminase* et que renferme en abondance la graine de Luzerne germée. D'autres, au contraire, tout en fournissant du mannose à l'hydrolyse par les acides minéraux, résistent à ces ferments. Nous avons pensé que, si ces derniers présentaient cette particularité, c'est que la séminase ne renferme pas le ou les ferments solubles susceptibles d'effectuer les premiers stades de l'hydrolyse, premiers stades qu'il serait peut-être possible d'effectuer à l'aide d'un acide minéral. L'expérience a donné raison à cette manière de voir, comme le montrent les essais suivants, relatifs à l'albumen de la graine de *Phœnix canariensis*.

» *Essais sur les hydrates de carbone de l'albumen de la graine de* Phœnix canariensis *Hort.* — Les hydrates de carbone presque entièrement constitués par des

---

carbone à poids moléculaire élevé (*Société de Biologie*, t. LIV, 1902, p. 1140). — *Généralités sur les ferments solubles qui déterminent l'hydrolyse des polysaccharides* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 762).

mannanes (¹) sont hydrolysés par les ferments qui se produisent pendant la germination de la graine, mais ils résistent, ainsi que nous nous en sommes assurés de nouveau, à l'action de la séminase.

» On a délayé 50ᵍ de graines, finement pulvérisées, dans 75ᵍ d'acide sulfurique à 60 pour 100. Après 24 heures de contact, on a dilué avec de l'eau à 1000$^{cm^3}$ et filtré au papier pour séparer le liquide du résidu en apparence non attaqué. Le liquide a été neutralisé avec du carbonate de chaux. On a filtré, porté à l'ébullition et filtré de nouveau. Ce liquide ne contenait pas de mannose. On a alors effectué les essais suivants :

1.		2.		3.	
Liquide neutralisé........	200$^{cm^3}$	Liquide neutralisé.	200$^{cm^3}$	Poudre de malt de Luzerne.	4ᵍ
Poudre de malt de Luzerne.	4ᵍ	Toluène..........	Q. S.	Eau distillée............	200$^{cm^3}$
Toluène................	Q. S.			Toluène................	Q. S.

» Au bout de deux jours de séjour à l'étuve à 40°, on a traité 100$^{cm^3}$ de chacun des liquides filtrés par l'acétate de phénylhydrazine. Le premier a donné 0ᵍ,094 de mannosehydrazone pour 100$^{cm^3}$, tandis que les autres n'en ont pas donné trace.

» Donc, sous l'action de l'acide, une petite quantité de mannanes s'était changée en produit soluble dans l'eau et hydrolysable par la séminase.

» Des expériences analogues ont été faites sur les graines de *Phytelephas macrocarpa* R. et P. (corozo). Les phénomènes ont été un peu plus complexes, par la raison qu'une très minime portion des mannanes de l'albumen est directement hydrolysée par la séminase; mais les résultats de nos expériences n'en sont pas moins probants, et même plus probants que les précédents. Un traitement par l'acide sulfurique, analogue à celui que nous venons de décrire, a donné un liquide et un résidu qui ont été soumis tous deux, — le premier après neutralisation et le second après lavage complet — à l'action de la séminase.

» Dans tous les cas, on a constaté la formation de mannose, et cela aux dépens de mannanes devenues attaquables par les ferments à la suite du traitement précité. Nous avons effectué, à cet égard, dans des conditions variées (quant à la durée d'action de l'acide et à la concentration de ce dernier), un grand nombre d'essais que nous ne pouvons rapporter ici et qui tous nous ont donné des résultats concordants.

» Il ressort de ces faits que l'ensemble des ferments solubles que produisent les graines des Palmiers pendant la germination renferme un ou plusieurs termes enzymotiques, qui manquent dans la séminase de la graine de Luzerne, et qui peuvent être considérés comme complémentaires de cette séminase dans l'action qu'elle est susceptible d'exercer sur les albumens des Palmiers.

(¹) Ém. Bourquelot et H. Hérissey, *Sur la composition de l'albumen de la graine du* Phœnix canariensis *Hort, et sur les phénomènes chimiques qui accompagnent la germination de cette graine* (*Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 302).

» Une autre conséquence enfin est encore à mettre en lumière, c'est que la modification produite par l'acide — et qui vraisemblablement est la même que celle que produiraient ces ferments complémentaires — ne doit pas fatalement, pour que le polysaccharide insoluble devienne hydrolysable par des ferments déterminés, correspondre à une solubilisation de ce composé, car, dans nos expériences, le résidu du traitement acide, lavé à fond, a fourni une assez forte proportion de mannose sous l'action de la séminase. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dédoublement diastasique du salol.* Note de M. **Emm. Pozzi-Escot.**

« Dans de récentes publications, MM. Ch. Nobécourt et Merklin ont obtenu le dédoublement du salol par les ferments diastasiques du lait; A. Desmoulières a cherché à montrer que cette saponification n'est pas le fait d'un ferment saponifiant, d'une lipase. Il m'a semblé intéressant de rechercher si, dans les conditions ordinaires d'action, la lipase serait capable d'agir sur la fonction éther-phénol, comme elle le fait avec facilité sur la fonction éther-alcool.

» M. Hanriot a bien reconnu, il y a quelques années, que la lipase agissait sur la fonction éther-phénol, mais il convient de remarquer que, dans les travaux qu'il a publiés sur la lipase, M. Hanriot est parti de cette idée, que la lipase ne peut agir sur un milieu alcalin. Nous savons aujourd'hui, au contraire, que la lipase a une activité d'autant plus grande que le milieu est plus acide; en outre, M. Hanriot opérait avec de la lipase physiologique, beaucoup moins active que les lipases végétales.

» Le mode opératoire adopté a été le suivant : 25^g de graines de ricin, décortiqués et broyés, puis complètement déshuilés par traitement à l'éther ou au sulfure de carbone, étaient mélangés avec 1^g de salol et 20^{cm^3} d'eau et quelques gouttes d'une solution alcoolique saturée de thymol; le mélange était abandonné à 25° pendant 48 heures.

» Des essais témoins étaient faits en utilisant du butyrate d'éthyle au lieu et place du salol.

» Dans le premier cas, après un contact de 48 heures, le mélange était extrait à l'éther et l'acide salicylique était recherché par le perchlorure de fer. Deux essais ont donné un résultat négatif; dans le troisième, on a reconnu la formation d'une très petite quantité d'acide salicylique. Dans les essais témoins au butyrate d'éthyle, un dosage alcoolimétrique a montré qu'il s'était formé de 19,5 à 42,7 pour 100 d'acide.

» Il résulte donc de ces essais que les ferments saponifiants des graines

végétales, très actifs sur les fonctions éthers des acides gras acycliques, ont une activité très faible et presque nulle vis-à-vis des fonctions éthers phénoliques.

» Dans d'autres essais j'ai utilisé le phénol libre comme agent antiseptique sans nuire de façon sensible à l'action saponifiante des lipases végétales; il ne peut donc être question, dans les essais qui précèdent, de l'influence destructrice du phénol résultant de la saponification du salol. »

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Sur la loi d'excitation électrique chez quelques Invertébrés*. Note de M. et Mme L. **Lapicque**, présentée par M. Alfred Giard.

« L'effet d'une excitation électrique dépend à la fois de l'intensité du courant et de la durée du passage. Pourtant, dans l'étude de l'excitation minima des muscles et des nerfs moteurs chez les animaux ordinaires des laboratoires (grenouille principalement), l'influence de la durée a longtemps passé inaperçue. On considérait des temps beaucoup trop longs par rapport au phénomène. Récemment, M. G. Weiss a mis en lumière cette influence et l'a étudiée, grâce à son interrupteur balistique, qui lui a permis de prendre pour les temps une unité de l'ordre du dix millième de seconde [1].

» M. Weiss a montré que la loi, pour des durées extrêmement courtes (comprises, par exemple, entre un demi-millième et 3 millièmes de seconde, chez la grenouille) s'exprime par la relation suivante entre les temps t du passage du courant et la quantité d'électricité Q nécessaire pour arriver au seuil de l'excitation : $Q = a + bt$, a et b étant des constantes qui dépendent de l'ensemble des conditions de l'expérience.

» Cette loi se représente graphiquement, si l'on porte Q en ordonnée et t en abscisse, par une droite inclinée sur l'axe des x et qui viendrait couper l'axe des y à une certaine hauteur au-dessus de l'origine.

» Au cours d'une série de recherches sur l'excitabilité et la rapidité de contraction de divers muscles, nous avons été amenés, voulant étudier des muscles très lents, à chercher l'application de cette loi à divers Invertébrés marins.

---

(1) *Comptes rendus*, 1901.

» Nos expériences antérieures nous faisaient prévoir que, pour ces muscles lents, il y aurait lieu de considérer dans la loi d'excitation des temps moins courts que pour les muscles de la grenouille. Nous nous sommes servis, par conséquent, simplement d'un appareil à chute, et nous avons d'abord étudié la pince du Crabe (*Carcinus mœnas*).

» Pour des temps allant de $\frac{6}{1000}$ à $\frac{30}{1000}$ de seconde, nous avons obtenu sur cet objet des résultats qui ne s'accordent pas exactement avec la loi. Si l'on va des temps les plus longs aux temps les plus courts, on trouve que le voltage (qu'on peut prendre pour l'intensité, la résistance étant constante) s'accroît moins vite que ne l'exigerait la formule. L'écart s'est montré plus ou moins grand suivant les préparations; il est monté jusqu'à 50 pour 100.

» Si l'on représente graphiquement les résultats expérimentaux suivant les conventions indiquées plus haut, les points jalonnent non une ligne droite, mais une courbe concave vers l'axe des x.

» Nous avons pu obtenir des résultats plus complets avec l'Aplysie. Un lambeau contractile découpé dans le manteau de ce mollusque et maintenu pendant quelques heures attelé au myographe, jusqu'à ce que la contracture résultant du traumatisme ait disparu, constitue une préparation très favorable pour l'étude de la loi d'excitation. En effet, pour une durée de passage du courant de 2 ou 3 secondes, on n'a pas encore atteint la limite où l'intensité nécessaire à la réponse minima est devenue constante; on dispose donc d'une échelle de temps extrêmement étendue, et l'on peut s'approcher de l'origine presque autant qu'on le voudra, les millièmes de seconde constituant ici des temps très courts.

» Pour des durées variant de $\frac{4}{1000}$ de seconde à 2 secondes (les fermetures de courant étant produites, pour les temps courts par l'appareil à chute, pour les temps longs par la roue dentée de Marey), les quantités d'électricité qui ont été trouvées nécessaires pour le seuil de l'excitation, reportées sur un graphique, tracent la courbe suivante : de $\frac{1}{4}$ de seconde à 2 secondes, les points sont placés suivant une ligne droite, à ordonnée croissante avec le temps; prolongée vers l'origine, cette droite viendrait couper l'axe des y à une certaine hauteur; mais pour les temps plus courts que $\frac{1}{4}$ de seconde, la courbe s'infléchit de plus en plus et paraît tendre vers l'origine.

» De ces faits nous concluons que la formule de M. Weiss n'est qu'une expression approchée de la loi d'excitation; nous espérons arriver à établir une formule plus exacte. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Excrétion et phagocytose chez les Onychophores.* Note de M. L. **Bruntz**, présentée par M. Y. Delage.

« Récemment j'ai pu me procurer deux exemplaires de *Peripatopsis Capensis* Grube, chez lesquels j'ai recherché les organes excréteurs, en utilisant la précieuse méthode des injections physiologiques.

» En employant le carminate d'ammoniaque comme réactif coloré, sur des dissections et des coupes sériées, j'ai pu reconnaître chez les ONYCHOPHORES deux sortes d'organes excréteurs.

» Ce sont : 1° Les *néphrocytes à carminate;* 2° les *reins pédieux,* essentiellement composés d'un *saccule* et d'un *labyrinthe.*

» I. *Néphrocytes à carminate.* — Lorsqu'un *Péripate,* injecté au carminate d'ammoniaque, est ouvert par la face ventrale, si l'on rejette les bords de côté et enlève le tube digestif et les glandes muqueuses, on aperçoit, grâce à la transparence du septum péricardial, dans la région dorsale et médiane, un tissu coloré en rose par du carminate éliminé. Ce tissu s'étend dans toute la longueur du corps reposant sur les faisceaux musculaires dorsaux. A côté de ces cellules excrétrices on en rencontre d'autres analogues formant une ligne le long des bords extérieurs des mêmes muscles. Si, ensuite, on incise longitudinalement la cloison qui sépare normalement les compartiments latéraux de l'hémocœle, de sa cavité ventrale, on aperçoit encore des plages colorées en rose d'abord en face de chaque patte, comme nous le verrons plus loin, puis entre deux pattes successives. Ces dernières plages colorées sont encore composées de néphrocytes à carminate.

» Des coupes transversales montrent que ces cellules à carminate sont de grosses cellules régulières munies d'une membrane épaisse; le cytoplasme est bourré de granules jaunâtres et réfringents au milieu desquels le carminate est très finement précipité et uniformément répandu. Chaque cellule possède de 1 à 3 gros noyaux. Ces néphrocytes qu'on retrouve épars dans les pattes, suivant quelques trajets musculaires, sont surtout groupés autour du cœur qu'ils entourent, remplissant le sinus péricardial. Les néphrocytes péricardiaux sont en tout point comparables aux cellules péricardiales des Insectes.

» Ces cellules, dont je viens de parler, étaient connues depuis longtemps. MOSELEY (1874) les prenait pour du tissu adipeux. GAFFROU (1885) a une tendance à les considérer comme des cellules trachéennes, SEDWIG (1888) les homologue à un tissu lymphatique. Mes expériences ont montré que ces cellules sont excrétrices; elles constituent un organe clos, rein d'accumulation ou de transformation.

» II. *Reins pédieux.* — Les organes que je distingue sous ce nom sont connus et appelés *néphridies* ou *organes segmentaires.* Ils ont été étudiés par les auteurs cités plus haut. De l'ensemble de leurs travaux, il résulte qu'une néphridie se compose :

» 1° D'un réservoir piriforme débouchant à l'extérieur;

» 2° D'un tube plus ou moins contourné qui y fait suite, débouchant

» 3° Dans un entonnoir très bien différencié, s'ouvrant

» 4° Dans une vésicule terminale close.

» Cependant cette vésicule terminale close n'a été reconnue que pendant la période du développement. Quant au tube ondulé, en raison des variations de structure histologique qu'il subit, on y a reconnu plusieurs régions sur lesquelles les auteurs ne sont pas d'accord. Mon étude m'a permis de constater histologiquement que la vésicule terminale se retrouve complète dans les formes adultes, si bien que les figures données par les traités classiques sont fausses ou incomplètes. La vésicule

terminale est quelquefois peu développée et n'est constituée que par un endothélium dont les noyaux sont très visibles. Cet endothélium limite une cavité interne, réduite, très souvent virtuelle par accolement des parois.

» La vésicule terminale débouche dans le tube ondulé que j'appelle *labyrinthe*, par l'intermédiaire d'une portion différenciée appelée à cause de sa forme : entonnoir. Elle n'est pas ciliée comme on l'avait écrit (Balfour).

» Celle qui fait suite à l'entonnoir est composée d'un épithélium dont les cellules ne présentent pas de limite et que j'ai reconnu offrir la même structure que le labyrinthe des reins des Crustacés.

» Au point de vue fonctionnel, j'ai constaté contre mon attente que c'était l'endothélium de la vésicule terminale qui éliminait le carminate d'ammoniaque. Quant au labyrinthe, il est fort probable qu'il est aussi fonctionnel et élimine le carmin d'indigo ; j'ai manqué de matériaux pour vérifier ce fait.

» J'ai de plus constaté que les trois premières paires de reins pédieux correspondant aux trois premières paires de pattes, malgré leur réduction, sont fonctionnelles.

» Ainsi donc, les Péripates possèdent des *reins pédieux* en tout point comparables à ceux des Crustacés. J'ai montré précédemment que les *reins labiaux* des Diplopodes étaient eux aussi analogues aux reins des Crustacés. Or, je viens de découvrir chez les Thysanoures, formes que nous avons de bonnes raisons pour considérer comme ancestrales, des organes rénaux analogues et qui jusqu'alors avaient été considérés comme des glandes salivaires. On sait que les glandes anales, les glandes muqueuses des Péripates ne sont que des reins pédieux modifiés ; il est donc permis de penser que les glandes salivaires, séricigènes, etc. des Insectes ne sont, elles aussi, que des organes rénaux modifiés. Seuls, dans les formes anciennes, les reins ont gardé leur fonction excrétrice.

» *Phagocytose*. — De l'encre de Chine, mêlée au carminate d'ammoniaque injecté, m'a permis de reconnaître, chez les Onychophores, l'absence d'organe phagocytaire. La phagocytose s'effectue par l'intermédiaire des globules sanguins qui, après avoir capturé les particules solides de l'encre, se retrouvent en grande abondance accolés autour des labyrinthes des reins pédieux. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Sur l'absorption de l'antitoxine tétanique par les plaies ; action immunisante du sérum antitétanique sec, employé au pansement des plaies tétanigènes*. Note de M. A. **Calmette**, présentée par M. Roux.

« On peut facilement conférer aux cobayes l'immunité contre le tétanos en faisant absorber à ces animaux de petites quantités de sérum antité-

tanique par une petite plaie de 3^{mm} ou 4^{mm} de longueur, en boutonnière, intéressant toute l'épaisseur du derme.

» L'expérience ne réussit ordinairement pas si l'on se contente de badigeonner la plaie avec un pinceau trempé dans du sérum liquide. Au contraire, elle réussit toujours si l'on saupoudre la plaie avec une très petite quantité de sérum *sec, finement pulvérisé*. Quelques milligrammes de sérum suffisent ainsi à vacciner les animaux contre des doses de toxine tétanique dix fois mortelles.

» Cette constatation m'a déterminé à rechercher s'il serait possible d'empêcher l'infection tétanique de se produire en employant le sérum antitoxique *à l'état sec* au pansement des plaies tétanigènes.

» Des poussières de balayage, mélangées d'un peu de terre, sont copieusement imprégnées de spores tétaniques fraîches, non lavées. La poussière ainsi préparée est séchée à l'étuve à 35°, et conservée pour l'usage.

» Si l'on fait sur le dos ou à la cuisse d'un cobaye une petite plaie pénétrante à l'aide de ciseaux et qu'on saupoudre celle-ci avec cette poussière, l'animal prend un tétanos mortel en 4 à 6 jours.

» Dix cobayes ainsi infectés, en variant le siège de la blessure, ont tous succombé.

» Dix autres cobayes infectés de la même manière que les précédents ont été traités, de 2 à 6 heures après l'infection : leurs plaies, légèrement avivées, furent saupoudrées avec du sérum antitétanique sec, finement broyé. Ce sérum préservait à la dose de $0^{mg},1$ (pesé à l'état sec) les cobayes de 400^{g} environ contre une dose de toxine sûrement mortelle en 48 heures.

» Aucun de ces animaux n'a pris le tétanos.

» Lorsque les plaies tétanigènes sont saupoudrées de sérum plus de 7 heures après l'infection, les résultats deviennent inconstants : quelques animaux prennent le tétanos et succombent plus ou moins tardivement. Après 12 heures, le pansement au sérum se montre toujours inefficace.

» Ces expériences, dont plusieurs ont été faites dans mon laboratoire par le D[r] Rivas, assistant du professeur Mac Farland, de Philadelphie, montrent qu'on peut aisément vacciner les animaux et empêcher l'infection tétanique par la simple absorption du sérum à la surface d'une plaie souillée de germes de tétanos.

» Elles m'ont conduit à penser qu'il y aurait de très grands avantages à appliquer la même méthode de traitement chez l'homme lorsqu'on se

trouve en présence de plaies souillées de terre ou de déjections animales susceptibles d'être infectées par le bacille de Nicolaïev.

» Le cas est surtout fréquent à la campagne ou sur les champs de bataille, ou encore dans les pays chauds, où le tétanos est très commun.

» En adoptant cette méthode pour le pansement des plaies ombilicales chez les jeunes enfants, on réaliserait de la manière la plus simple la meilleure des prophylaxies contre le tétanos des nouveau-nés (sarrette, malmâchoires) qui, dans certaines régions du globe, représente un des principaux facteurs de la mortalité infantile. En Indo-Chine, par exemple, *un cinquième* des enfants qui naissent disparaissent avant le dixième jour par le fait de cette maladie!

» Le sérum antitétanique à l'état sec conserve indéfiniment son activité préventive. Son emploi pour le pansement des plaies ne présente, s'il est bien préparé, aucun inconvénient d'aucune sorte et n'exige aucune instrumentation spéciale. Il peut être mis entre les mains les plus inexpérimentées.

» Il y aurait donc le plus grand intérêt à en généraliser l'usage sous cette forme commode, en médecine et en chirurgie humaines, particulièrement en chirurgie militaire et aux colonies. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la réversibilité des actions lipolytiques.* Note de M. **Henri Pottevin**, présentée par M. Duclaux.

« La notion que les diastases sont capables de produire, selon les circonstances, deux actions de sens inverse, apparaît comme une de celles qui doivent être les plus fécondes pour l'interprétation des phénomènes de la chimie cellulaire; mais s'il semble bien qu'elle doive être générale et s'étendre à tous les ferments solubles; les faits sur lesquels elle s'appuie sont encore très peu nombreux : le premier a été signalé par Hill.

» Croft Hill (1), par l'action de la maltase sur le glucose, a obtenu un produit de condensation qu'il a d'abord considéré comme identique au maltose, mais que depuis il a reconnu être différent de ce sucre et appelé *revertose* ; Emmerling (2) croit que c'est de l'isomaltose. Kastle et Lœwenhardt (3)

(1) *Journ. Chem. Soc.*, 1898, p. 634 et 9 avril 1903.
(2) *Berichte*, 1901, p. 600, 2206.
(3) *American chem. Journ.*, 1901, p. 26, 533.

ont signalé la production de butyrate d'éthyle par union de l'acide et de l'alcool en présence de la diastase pancréatique; et Hanriot (1) a vu la sérolipase produire l'éthérification de la glycérine avec les acides butyrique, formique, acétique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique. Emmerling (2) a obtenu l'amygdaline par action réversive de l'émulsine sur un mélange de glucose et de nitrile amygdalique. Enfin, tout récemment, E. Fischer et Armstrong (3), en faisant agir la diastase des grains de képhyr sur un mélange de glucose et de galactose, ont obtenu un nouveau disaccharide, isolé sous forme d'osazone, qui n'est ni le lactose, ni le mélibiose, et qu'ils ont appelé *isolactose*.

» Au cours de recherches que je poursuis sur la lipase pancréatique, j'ai constaté qu'elle est capable de produire, entre la glycérine et les acides gras élevés, ceux-là mêmes qui entrent dans la constitution des graisses naturelles, des phénomènes d'éthérification absolument nets et d'une étude facile : Kastle et Lœwenhardt, dans le travail cité plus haut, ont opéré avec la même diastase, mais n'ont pas visé les mêmes combinaisons.

» *Expérience.* — 1° L'extrait pancréatique a été obtenu en faisant macérer, dans la glycérine pure du commerce, du pancréas de porc finement haché, à raison de 100g de pancréas pour 250g de glycérine; pour l'expérience, cet extrait était filtré sous pression au travers d'un tissu serré.

» On a mélangé dans une fiole bien bouchée et complètement remplie (pour éviter l'action de l'air sur l'acide oléique) :

Extrait de pancréas glycériné	100g,23
Acide oléique pur	100g,25

le mélange a été abandonné à l'étuve à 35°.

» En prélevant à l'origine, et à intervalles réguliers, un poids déterminé du mélange qui était ensuite dissous dans l'alcool et saturé, en présence de phénol-phtaléine, par une solution de potasse normale, on a suivi les variations de la quantité d'acide resté libre; cette quantité, évaluée en acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$, a été, pour 10g du mélange :

A l'origine	4g,987
Au bout de 2 jours	3,741
» 8 jours	3,315

(1) *Comptes rendus*, 1901, p. 212.
(2) *Berichte*, 1901, p. 3810.
(3) *Berichte*, 1902, p. 3144.

» Au bout de 8 jours, le mélange a été repris, précipité dans un grand volume d'eau bouillante, et lavé à l'eau tant que celle-ci entraînait des produits solubles. Le résidu a été repris par l'éther, digéré sur de la chaux éteinte, distillé, et repris à nouveau par l'éther bouillant.

» L'évaporation de l'éther a donné 26g,75 d'une huile neutre, jaunâtre, de densité 0°,946 à 20°.

» L'analyse de l'huile ainsi obtenue a donné :

	Trouvé.	Calculé pour la monooléine de la glycérine $C^{21}H^{40}O^{4}$.
C	70,91	70,78
H	11,44	11,23
O	17,65	17,99

» 5g,248 de l'huile ont donné après saponification :

Acide oléique (dosé à l'état d'oléate de baryte)	4g,150
Glycérine	1g,310

» 2° Un mélange témoin préparé et mis à l'étuve en même temps que le précédent et contenant :

Extrait de pancréas chauffé 30 minutes à 95°	20g,21
Acide oléique	20g,30

est resté sans changement, l'acide libre dosé comme plus haut n'a pas varié et l'extraction à l'éther, après saturation par la chaux, n'a pas fourni d'huile neutre.

» Sous l'influence de la diastase du pancréas, il s'est donc formé la monooléine de la glycérine.

» La monooléine ainsi obtenue, mise en contact avec l'extrait glycériné du pancréas, en présence d'un excès d'eau, est dédoublée en acide oléique et glycérine, la présence des sels neutres alcalins et alcalino-terreux hâte le dédoublement.

» 8g,245 de monooléine ont été émulsionnés dans 150cm³ d'eau salée à 2 pour 100 et additionnée de 10cm³ d'extrait glycériné de pancréas, le tout abandonné à l'étuve à 35°. Les dosages d'acide faits en agitant la masse de façon à la rendre homogène et prélevant 10cm³ qui étaient dissous dans l'alcool, puis saturés par la potasse normale ont donné :

Acide oléique libre, en 10cm³ au début	0g
» » après 1 jour	0,198
» » » 3 jours	0,317

» Au bout de 3 jours, on a repris 120^{cm^3} du mélange et dosé séparément l'oléine inaltérée, l'acide oléique et la glycérine; on a trouvé :

Oléine restant	$1^g,064$
Acide oléique	3,786
Glycérine, en plus de celle apportée par l'extrait	1,200

» Si, en résumé, à un extrait glycériné de pancréas (employé en suffisant excès pour que les quantités de glycérine et d'eau produites ou absorbées par l'action diastasique ne modifient pas sa composition d'une façon sensible), on ajoute de l'acide oléique, il s'éthérifie en partie ; si l'on ajoute de la monooléine, elle est partiellement dédoublée ; dans les deux cas, la réaction aboutit à un état d'équilibre caractérisé par la même valeur du rapport entre les poids d'acide libre et combiné. La valeur de ce rapport varie, toutes choses égales d'ailleurs, avec la teneur en eau de l'extrait pancréatique; elle est d'autant plus élevée que cette teneur est plus forte. Lorsque, dans une réaction, l'état d'équilibre est atteint, on peut le faire varier dans un sens ou dans l'autre, selon que l'on ajoute ou qu'on enlève de l'eau. »

CHIMIE AGRICOLE. — *Influence de la formaldéhyde sur la végétation de la moutarde blanche.* Note de MM. **Bouilhac** et **Giustiniani**, présentée par M. H. Moissan.

« Nous avons essayé de reconnaître si une plante supérieure pouvait assimiler l'aldéhyde formique, et, à cet effet, nous avons disposé des cultures de moutarde blanche dans une solution minérale.

» Neuf flacons ayant une capacité de $\frac{1}{2}$ litre, après avoir été remplis avec cette solution, furent munis de bouchons percés de trous ayant $\frac{1}{2}$ centimètre de diamètre. Nous nous proposions de fixer l'extrémité des tiges de nos plantes dans ces trous au moyen d'un collet de coton, afin de limiter ainsi, autant que possible, l'évaporation de la formaldéhyde qui, dans la suite, devait être ajoutée aux solutions.

» Après avoir fait germer des graines de moutarde sur du sable, nous avons pris 18 plantes également développées et nous les avons partagées en 9 groupes de 2 plantes correspondant à nos neuf flacons. Ceux-ci furent divisés en deux séries : trois d'entre eux — les nos 1, 2, 3, — furent choisis comme témoins; les autres — 4, 5, 6, 7, 8 et 9 — furent destinés à recevoir des doses variables d'aldéhyde formique.

» Nos cultures ont été disposées dans une serre voisine du laboratoire et placées de façon à ne recevoir qu'un faible éclairement ; en leur limitant la lumière et par suite en leur enlevant dans une mesure notable la propriété de décomposer l'acide carbonique aérien, nous pensions observer plus aisément l'influence exercée par l'aldéhyde sur la végétation, au cas où cette matière servirait d'aliment hydrocarboné. Nous

avons employé une solution de formol à 25 pour 100 très pure que nous devons à l'obligeance de M. Trillat.

» 1° L'expérience a commencé le 10 mars de cette année. Dans le flacon 4 nous avons ajouté 3 gouttes de formaldéhyde; dans 5 et 6, 6 gouttes; dans 7, 10 gouttes; dans 8 et 9, 20 gouttes. 3 jours après, nous avons constaté que les plantes qui végétaient en présence de l'aldéhyde ne semblaient pas souffrir de sa toxicité. Restait à savoir si elles l'absorbaient. Or, en examinant au début nos solutions avec le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal employé à froid et à l'abri de la lumière) on obtenait une réduction très nette, tandis qu'après 3 jours de végétation la réaction était complètement négative, sauf dans les liquides ayant reçu 20 gouttes d'aldéhyde.

» Mais il fallait encore s'assurer que l'absence de l'aldéhyde n'était pas due à sa volatilité. A côté de nos cultures nous avons disposé des flacons de même capacité remplis de la même solution additionnée des mêmes quantités d'aldéhyde. Après 3 jours le réactif de Tollens donnait avec ces liquides une réduction presque aussi intense qu'au début; ainsi la quantité de formol susceptible de disparaître par évaporation n'était pas appréciable.

» Il nous est donc permis de formuler cette conclusion : la moutarde blanche cultivée en solution nutritive additionnée de quelques traces d'aldéhyde formique peut vivre en présence de cette matière malgré sa toxicité et dans ces conditions elle l'absorbe rapidement jusqu'à sa disparition complète.

» 2° Évidemment, cette observation ne montrait pas que l'aldéhyde est assimilée par la plante, car celle-ci peut l'évaporer au fur et à mesure qu'elle arrive dans ses feuilles.

» Pour nous renseigner sur ce point, nous avons poursuivi nos essais et, puisqu'au bout de trois jours l'aldéhyde disparaissait de nos solutions, nous avons continué à en remettre le même nombre de gouttes tous les trois jours. Les cultures 4, 5 et 6 qui recevaient 3 et 6 gouttes prospéraient, tandis que les témoins restaient notablement inférieurs; 7 (10 gouttes), sans donner l'impression de la souffrance, végétait plus lentement que 4, 5 et 6; 8 et 9 (20 gouttes) souffraient visiblement.

» Dès le 15 avril, les plantes ayant grandi, nous avons ajouté le formol tous les deux jours. Enfin, le 6 mai, nous avons noté les observations qui sont résumées dans ce Tableau.

Résultats de l'expérience.

		Nombre			
	Numéros.	de gouttes versées dans les flacons tous les trois ou deux jours.	de feuilles développées.	Couleur des plantes.	Dimensions maxima en millimètres de la feuille la plus développée.
Cultures témoins.	1.......	0	9	Vert clair jaunâtre	18 × 32
	2.......	0	10	Id.	21 × 29
	3.......	0	9	Id.	23 × 32

	Numéros.	Nombre de gouttes versées dans les flacons tous les trois ou deux jours.	Nombre de feuilles développées.	Couleur des plantes.	Dimensions maxima en millimètres de la feuille la plus développée.
Cultures en présence de l'aldéhyde.	4.......	3	12	Vert foncé	34 × 40
	5.......	6	14	Id.	38 × 45
	6.......	6	13	Id.	34 × 43
	7.......	10	12	Id.	18 × 25
	8.......	20	6	Vert clair.	14 × 22
	9.......	20	7	Id.	18 × 24

» La différence entre le groupe des témoins et celui des cultures 5 et 6 ayant reçu 6 gouttes de formol est des plus nettes; les témoins languissent pendant que les plantes nourries avec de l'aldéhyde prospèrent; et si nous voulions interrompre notre expérience, nous trouverions sans aucun doute des différences notables entre les poids de matière sèche de ces deux groupes de plantes.

» Tout en continuant nos recherches, nous pouvons dès maintenant conclure :

» L'aldéhyde formique peut servir d'aliment hydrocarboné à la moutarde blanche et lui permettre de prospérer lorsque la plante, étant insuffisamment éclairée, l'assimilation chlorophyllienne devient difficile.

» 3° En répétant ces essais de culture, mais en diminuant encore l'éclairement, toutes nos plantes sont mortes. On doit en conclure qu'une certaine quantité de lumière est nécessaire à la moutarde blanche pour assimiler l'aldéhyde formique. »

BOTANIQUE. — *Peut-on modifier les habitudes des plantes par la greffe?* Note de M. **Lucien Daniel**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Depuis longtemps déjà, comme je l'ai indiqué dans des Travaux antérieurs [1], je me suis demandé si l'on pouvait quelquefois modifier par la greffe les habitudes des plantes, tant au point de vue de la fabrication des réserves que de la floraison.

» J'ai montré que l'époque de la mise en réserve peut être modifiée (Chou jeune greffé sur Navet jeune) et que l'on trouve des proportions différentes de réserves dans le greffon et le sujet (Lis, Haricots, etc.).

---

[1] L. Daniel, *Recherches morphologiques et physiologiques sur la greffe* (*Rev. gén. de Botanique*, 1894).

» On sait depuis longtemps que la floraison peut être avancée ou retardée à la suite de certaines greffes, et j'ai montré récemment que le développement peut être considérablement influencé par des greffes entre plantes d'âges différents.

» J'ai fait voir (1894) que si l'on greffe entre elles des parties annuelles de plantes vivaces, le tout meurt à l'époque habituelle (*Linaria vulgaris* sur *Anthirrinum majus*). De même, certaines plantes vivaces greffées sur plantes annuelles meurent l'hiver en même temps que le sujet. C'est là un fait signalé par Vöchting sur la Douce amère et la Tomate, et que j'ai observé dans beaucoup de Solanées greffées sur Tomate.

» Étendant le champ de ces recherches, j'ai greffé l'année dernière le *Solanum pubigerum,* plante vivace, sur le Tabac géant, qui est annuel sous notre climat. Aux premiers froids, j'ai placé les greffes en serre froide où elles ont supporté 5° à 6° au-dessous de zéro sans périr. Actuellement, *elles sont parfaitement vivantes et poussent vigoureusement après avoir donné des fleurs et des fruits pendant une bonne partie de l'hiver.*

» J'ai greffé, à la même époque, des parties annuelles de plantes vivaces (*Tanacetum Balsamita* et *Leucanthemum Lagustrum*) sur un sujet entièrement vivace (*Anthemis frutescens*). Dans ces cas, les greffons, placés en serre froide avec les précédents, *se sont maintenus; ils ont fleuri pendant tout l'hiver et actuellement portent encore des fleurs.* Des pousses de remplacement bien vigoureuses existent sur les greffons et promettent de donner lieu à une bonne végétation pendant la belle saison.

» La vigueur et la durée de ces greffes sont d'ailleurs, comme je l'ai déjà fait voir [1], en rapport étroit avec la nature de la soudure au niveau du bourrelet. Tandis que toutes ou presque toutes les greffes de *Tanacetum* ont résisté à l'hiver, un certain nombre seulement de greffes de *Leucanthemum* ont persisté. Les autres, moins bien soudées et souffreteuses, sont mortes comme les tiges témoins, sans se tuberculiser suffisamment à la base.

» De ces faits, qui ne sont sûrement pas isolés [2], on peut tirer les conclusions suivantes, à la fois théoriques et pratiques :

» 1° La greffe de parties annuelles de plantes vivaces sur sujets vivaces appropriés permet de modifier la durée de ces parties annuelles et de prolonger leur floraison (Composées);

---

(1) L. Daniel, *Sur la structure comparée du bourrelet dans les plantes greffées* (*Comptes rendus,* 2 février 1903).

(2) Je possède actuellement une série de greffes sur *Anthemis,* effectuées en vue d'obtenir des modifications du même genre, et qui sont bien reprises : *Leucanthemum vulgare, Tanacetum vulgare,* divers Asters, *Inula, Baccharis,* etc.

» 2° La greffe de plantes vivaces sur plantes annuelles dans un climat donné peut quelquefois rendre le sujet persistant (Tabac géant);

» 3° La nature des plantes et le bourrelet ont une grande importance relativement à l'étendue de ces phénomèmes;

» 4° La greffe, non seulement n'assure point, dans tous les cas, la conservation intégrale des caractères du greffon ou du sujet, mais elle change parfois considérablement ces caractères, assez pour permettre à l'horticulteur de s'en servir pour obtenir des légumes, des fruits ou des fleurs à contre-saison, assez pour démontrer la plasticité de l'espèce sous l'influence des variations brusques de milieu que cause cette opération. »

AÉRONAUTIQUE. — *Sur l'incendie spontané de ballons pendant l'atterrissage.* Note de M. W. DE FONVIELLE, présentée par M. Janssen.

« Ces accidents se sont produits de temps en temps depuis de longues années, sans attirer l'attention des physiciens, parce qu'on les attribuait invariablement à l'imprudence de quelque fumeur, témoin de la descente. Mais il en est autrement depuis la catastrophe du *Humboldt,* ballon de la Société de Navigation aérienne de Berlin, incendié le 16 avril 1893. En effet, il fut constaté, cette fois, que l'explosion se produisit au moment où le pilote, qui était sorti de la nacelle, approchait la main de la soupape, afin d'ouvrir les volets d'une façon permanente et de donner une libre issue à ce qui restait de gaz dans l'enveloppe reposant à terre. Il était dès lors démontré qu'une forte charge d'électricité positive s'était accumulée dans la partie supérieure du ballon et qu'une étincelle s'était produite dès que le bras du pilote était arrivé à distance explosive, pendant que ses pieds reposaient sur le sol.

» Quatre voyages aériens furent exécutés par la Société, les 19 août et 24 septembre 1893 et les 17 février et 9 août 1894, tant par M. Bœrnstein que par M. Baschin, électriciens allemands, avec le *Phœnix,* pour étudier l'origine de cette électrisation singulière et si dangereuse. Ces savants arrivèrent à des conclusions que le capitaine von Tchudi a développées notamment devant la Société aérienne de Berlin dans la séance du 30 juin 1902.

» Ce savant officier, qui prenait la parole à propos d'explosions de tubes d'acier renfermant du gaz hydrogène comprimé à plus de 100^{atm}, reconnaît que le gaz hydrogène, quoique sortant du ballon sous une pression infiniment moindre, peut s'électriser par frottement contre les volets et le siège de la soupape. Cependant il proclame que les explosions lors de l'atterrissage sont devenues impossibles depuis que la Société allemande emploie, pour ses ballons, une étoffe composée de deux tissus de coton, séparés

par une étoffe de caoutchouc vierge destinée à rendre le tout imperméable. En effet, les recherches auxquelles MM. Bœrnstin et Baschin s'étaient livrés les avaient conduits à admettre que l'électricité accumulée dans la partie supérieure du *Humboldt* avait été engendrée par le frottement de l'air extérieur sur l'enveloppe qui était de soie vernissée, substance trop facilement électrisable et, par conséquent, devant être exclue de la construction des aérostats.

» Six semaines après la conférence du capitaine von Tchudi, le ballon *le Jupiter*, appartenant à l'Aéro-Club viennois et piloté par M. Carton, échappait, grâce à la présence d'esprit de son aéronaute, à une catastrophe du même genre que celle du *Humboldt*. Au moment où notre compatriote avançait la main pour ouvrir les clapets de la soupape, afin de débarrasser l'enveloppe de quelques mètres cubes de gaz d'éclairage qui s'y trouvaient encore, une gerbe de flammes sortit de l'intérieur de l'aérostat. Lors de la catastrophe du *Humboldt*, l'explosion avait été si violente que le pilote s'était vu lancer avec force à plusieurs mètres de distance; il n'en fut pas de même le 15 septembre 1902 : M. Carton put presser la tête du ballon contre le sol et étouffer le feu. Le ballon fut sauvé, mais un des spectateurs eut la figure brûlée et actionna l'Aéro-Club en dommages et intérêts. Le Tribunal civil de Vienne renvoya l'Aéro-Club des fins de la plainte. L'incident fut exagéré et fit beaucoup de bruit il y a quelques mois. On l'expliqua d'abord par la malveillance, puis par l'imprudence d'un fumeur; mais, comme il ne fut possible ni de retrouver le coupable, ni même d'indiquer où il se tenait, il semble qu'on doive l'attribuer à la même cause que le précédent, c'est-à-dire à un phénomène d'électrisation accidentelle. On pourrait même le citer comme un exemple favorable à la thèse du capitaine von Tchudi, parce que le *Jupiter* a été construit avec la soie vernissée proscrite à Berlin; mais il est survenu, il y a quelques jours, une autre catastrophe, démontrant que l'emploi de l'étoffe recommandée par les physiciens de la Société aéronautique ne suffit point, eût-elle même la vertu qu'on lui prête, pour écarter tout danger d'explosion spontanée.

» Le 26 avril 1903, le ballon *Passewitz*, appartenant, lui aussi, à la société allemande et construit suivant les règles nouvelles, a été enflammé de même que le *Jupiter* et le *Humboldt*, lors de son atterrissage. Le pilote n'était point encore sorti de la nacelle, qui était en traînage. Il y eut cette fois deux explosions : une première légère, puis une seconde plus forte deux minutes plus tard. Celle-ci fut suivie de l'inflammation du gaz et de la destruction du ballon. Quoique les comptes rendus communiqués aux journaux ne mentionnent point ce détail, il est certain que quelqu'un du bord tenait en main la corde de soupape, comme on le fait invariablement en pareille circonstance, afin d'accélérer la sortie du gaz et d'abréger le traînage du ballon. Presque toujours cette corde est humide dans toute sa longueur, et par conséquent conductrice. Pendant que la nacelle était en traînage à la surface de la terre, la soupape était en contact avec le sol par une chaîne d'objets conducteurs, dont faisait partie le corps de l'aéronaute. Il a donc suffi du passage d'un nuage orageux au zénith, pour déterminer l'explosion, comme s'il s'était agi d'un ballon captif, dont la corde aurait été rendue conductrice, ou d'un cerf-volant météorologique retenu par un fil d'archal. On peut aussi admettre que la charge électrique de la partie supérieure du ballon se soit formée lors de la descente pendant que le ballon était encore en l'air et qu'elle n'ait pas eu le temps de se dissiper avant le contact avec la terre.

» Des expériences pourraient être instituées pour établir les faits scientifiques relatifs à cette électrisation. Mais, quelle que soit l'origine de la concentration d'une certaine quantité d'électricité, il est certain que la cause déterminante de la catastrophe a été l'action du pilote. En conséquence, il semble utile, d'ores et déjà, et sans attendre une explication définitive, de conseiller aux aéronautes, lorsque le temps est orageux, de garnir leur main d'un gant en caoutchouc. Il est clair que, en prenant cette précaution, ils pourront impunément tirer la corde de la soupape pendant un traînage, ou y porter la main pour la démonter lorsqu'ils auront à parachever le dégonflement. »

Le pli cacheté qui avait été déposé le 10 décembre 1900 par M. **Émile Boulanger**, et qui a été ouvert, sur sa demande, dans la dernière séance, contenait la Note suivante, sur la culture de la truffe :

« Il y a 2 ans que j'ai obtenu la germination de l'ascospore de la truffe dans un liquide aqueux stérilisé. Je suis arrivé à ce résultat au mois de janvier 1899, et, depuis cette époque, j'ai réussi à l'obtenir à nouveau un grand nombre de fois.

» J'ai pu cultiver aussi le mycélium provenant de la germination de la spore, et le reproduire dans des milliers de cultures pures; j'ai ainsi un grand nombre de cultures de *Tuber melanosporum* (truffe du Périgord) et de *T. uncinatum* Chatin (truffe de Bourgogne).

» Le mycélium de ces champignons se développe bien sur tranches de carottes, sur tranches de carotte plongées en terre calcaire, sur terre calcaire seule, sur terreau, enfin sur tous les milieux ordinairement usités à la culture des mucédinées, mais la présence de carbonate et de biphosphate de chaux facilite le développement.

» Le mycélium du *T. melanosporum* est grisâtre et très fin; bien que ce soit un filament rampant, il atteint en culture sur carotte une hauteur de 1^{cm} à 2^{cm} et souvent même 3^{cm}. Il forme, dans les cultures vieilles de 1 ou 2 mois, des amas gélatineux très caractéristiques, rappelant vaguement les sclérotes des Botrytis, mais d'un volume beaucoup plus considérable.

» Le mycélium jeune est très résistant; on a de la peine à l'arracher du substratum quand, pour le semer, on veut le prendre au moyen du fil de platine.

» Le mycélium du *T. uncinatum* est entièrement blanc, d'un blanc neigeux; le filament est très fin et soyeux. Il sécrète dans les cultures de nombreuses gouttelettes d'huile qui, suspendues dans la masse filamenteuse, donnent au champignon l'aspect d'une mucorinée.

» Après 1 mois de culture sur tranche de carotte, ce mycélium donne naissance à un grand nombre de périthèces, qui restent au début de leur développement : ceux-ci sont très petits, jaunâtres et mesurent de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ de millimètre de diamètre. Ces débuts de périthèces sont formés de faux tissu, sans qu'il y ait trace de quelque organisation.

» Dans certaines cultures sur carotte, après 1 à 2 mois de culture, j'ai observé des

périthèces beaucoup plus avancés dans leur développement : leur taille atteignait 1^{cm} de diamètre, leur consistance était charnue, la coloration brunâtre; en examinant au microscope l'intérieur de ces masses charnues, j'y ai trouvé des asques à quatre spores, peu nombreuses, mais absolument semblables, comme aspect et comme dimensions, à celles du *Tuber uncinatum* normal.

» J'ai obtenu aussi la forme conidienne de ce champignon dans des cultures additionnées de sel de potasse : le mycélium, primitivement blanc et stérile, était recouvert d'un grand nombre de spores brunes; ce champignon est alors brun rougeâtre et ressemble assez comme coloration à une culture d'*Acrostalagmus cinnalearinus*. Le filament ramifié porte sur de courts rameaux des spores agglomérées en capitules par un mucilage à la façon des *Stachylidium*. Je décrirai ultérieurement cette forme, ainsi qu'une autre forme monilienne qui semble lui être connexe.

» En résumé, d'après les procédés de laboratoire, j'ai pu obtenir, un grand nombre de fois, la germination des spores (ascospores) de la truffe (*Tuber melanosporum* et *T. uncinatum*).

» Le filament de chacune de ces espèces se développe abondamment dans les cultures sur la plupart des milieux usités.

» L'ascospore du *T. uncinatum*, après avoir donné un mycélium bien développé, celui-ci a redonné la truffe elle-même, dépourvue de goût, d'odeur et déformée sans doute, mais un périthèce adulte, puisqu'il contenait des asques bien normales.

» Le mycélium du *T. uncinatum* a présenté aussi une forme conidienne dont les spores sont agglomérées en grand nombre en capitules au moyen de mucilage : cette forme semble voisine des *Stachylidium*; j'ai observé aussi une seconde forme conidienne qui semble être un *monilia* ou un *amblyosporicum*.

» Après avoir eu ces résultats, j'ai voulu essayer la culture de la truffe *in sito*, en reproduisant les conditions où elle se développe dans la nature. J'ai acheté, dans le cours de l'hiver 1899-1900, des terrains sis à Morigny-Champigny, près Étampes, au lieu dit les Blandards; j'en possède aujourd'hui une dizaine d'hectares. J'en ai ensemencé $2^{ha},5$ au cours du printemps et de l'été 1900, et j'espère obtenir un résultat dans le cours de l'hiver 1901-1902, si ce n'est dans le courant de l'hiver actuel (1900-1901).

» Les terrains où j'ai ensemencé le mycélium de la truffe sont plantés depuis de nombreuses années en bois de chênes; le sol est calcaire et ne contient presque pas de sable siliceux, ni d'argile, mais il est très riche en terreau produit par la chute des feuilles. Comme composition, le sol a sensiblement celle des meilleures truffières du Sarladais; j'ai pu vérifier par l'analyse qu'il avait la même composition que le sol des truffières de M. de Bosredon.

» Au printemps de 1901, je compte ensemencer plusieurs hectares, car je disposerai d'une plus grande quantité de mycélium (le mycélium dont je disposerai à cette époque occupera approximativement de 5000 à 6000 vases à culture, d'une capacité de 2^{l} chacun). »

Paris, 10 décembre 1900.

M. **Amédée Sarrand** adresse une Note « Sur un procédé pour trouver la latitude d'un lieu ».

M. **P. Pichard** adresse une Note intitulée : « Recherche et dosage des chlorures de calcium et de magnésium dans les cendres des végétaux terrestres ».

M. **Alph. Blanc** adresse une Note sur le « Rôle joué par le sous-bromure, dans les réactions photographiques du gélatinobromure d'argent ».

M. **Védie** adresse une Note sur « Quelques vestiges de l'ascendance des Vertébrés ».

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures et demie.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 4 mai 1903.

(Suite.)

R. Istituto tecnico superiore di Milano. Programma, anno 1902-1903. Milan, 1903; 1 fasc. in-4°.

Report of Government laboratories of the Philippine Islands for the year ended 31 *august* 1902. Manille; 1 fasc. in-8°.

Report of the New York meteorological Observatory of the Department of Parks, Central Park, New York City, for the year 1903; Daniel Draper, Director. January 1903. New-York; 1 fasc. in-4°.

Memoirs of the British astronomical Association; vol. XII, part I: *Eleventh report of the section for the observation of Meteors.* Director: Walter-E. Besley. Londres, 1903; 1 fasc. in-8°.

Boletin del cuerpo de Ingenieros de Minas del Peru : n° 1, *Documentos oficiales;* n° 2, *La industria del petroleo en el Peru en* 1901, Alejandro Garland. Lima, 1902; 2 fasc. in-8°.

Memorias y Revista de la Sociedad cientifica Antonio Alzate, pub. bajola dir. de

Rafael Aguilar y Santillan; t. XIII, nos 5 y 6; t. XVIII, nos 1 y 2; t. XIX, no 1. Mexico, 1902; 3 fasc. in-8°.

(*A suivre.*)

ERRATA.

(Séance du 4 mai 1903.)

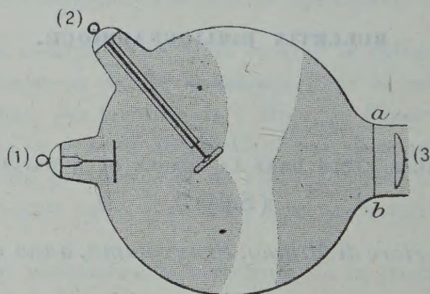
Note de M. *de Forcrand,* Sur quelques propriétés physiques du triméthylcarbinol :

Page 1036, dernière ligne, *au lieu de* 22,49 (relation de Trouton), *lisez* 26,49 (relation de Trouton).

Note de M. *Salles,* Répulsion de la lumière anodique par les rayons cathodiques :

Page 1061, dernière ligne, *au lieu de* l'étincelle (2), *lisez* l'électrode (2).

La figure ci-dessous aurait dû être insérée dans la Note.



Note de M. *Paul Guérin,* Développement et structure anatomique du tégument séminal des Gentianacées :

Page 1095, ligne 12, *au lieu de* il se réduit chez les Gentianoïdées à 10, à 12 ... *lisez* il se réduit chez les Gentianoïdées; il y en a 10 à 12 chez les *Sebœa, Crawfurdia,* et 8 en moyenne chez les *Cicendia,* ....